Über einige Derivate des Nitrobiurets

und des

Nitrodicyandiamidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Emil Uhlfelder

aus München.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Über einige Derivate des Nitrobiurets

und des

Nitrodicyandiamidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Emil Uhlfelder

aus München.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

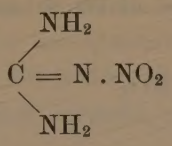
Meinen Eltern in Dankbarkeit

gewidmet.

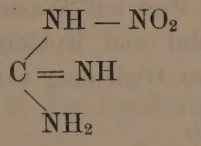
Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Joh. Thiele, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Die ersten Versuche, durch direkte Nitrierung von Säureamiden zu primären Nitraminen zu gelangen, wurden von Franchimont[1]) unternommen, doch erhielt dieser Forscher immer nur Zersetzungsprodukte der entstandenen Nitramine infolge der Anwendung eines Überschusses von wasserfreier Salpetersäure. Die Untersuchungen Franchimonts würden die Annahme rechtfertigen, dass bei Körpern, die sowohl die Amidgruppe wie die Imidgruppe an Kohlenstoff gebunden enthalten, durch Einwirkung von Salpetersäure die eintretende Nitrogruppe an Stelle des Wasserstoffs des Imids träte, also sekundäre Nitramine entstünden; so stellte er für das Nitroguanidin[2]) die symmetrische Formel



auf. Thiele[3]), der gleichzeitig mit Franchimont sich mit der Untersuchung des Nitroguanidins beschäftigte, kam hauptsächlich auf Grund der bei der Reduktion des Nitroguanidins gesammelten Erfahrungen zu dem Schlusse, dass für dasselbe die dem primären Nitramin entsprechende unsymmetrische Formel



wahrscheinlich sei, wenngleich er die Möglichkeit von Tautomerie nicht ausschloss.

---

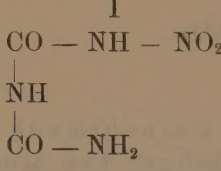
1) Rec. trav. chim. 2, 96; 3, 219.
2) Rec. trav. chim. 10, 231.
3) Ann. Chem. 270, 2.

Bei der Nitrierung des Athylharnstoffs erhielten Thiele und Lachman[1]) ausschliesslich symmetrischen Nitroäthylharnstoff, ohne nur Spuren des isomeren unsymmetrischen Körpers nachweisen zu können. Diese ausschliessliche Bildung von symmetrischem Nitroäthylharnstoff scheint die für das Nitroguanidin von Thiele aufgestellte unsymmetrische primäre Nitraminformel zu rechtfertigen, indem hier wie dort die Nitrogruppe in das Amid und nicht in die Imidgruppe eintrat.

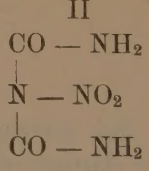
Die Erfahrungen, die ich bei der Untersuchung des Nitrodicyandiamidins und des Nitrobiurets machte, welche beiden Nitramine schon von Thiele und Lachman[2]) dargestellt, jedoch nicht weiter untersucht wurden, scheinen zu beweisen, dass bei der Nitrierung aller Körper, die sowohl Amid wie Amidgruppen enthalten, die Nitrogruppe in das Amid tritt und somit primäre Nitramine gebildet werden. Denn auch bei der Nitrierung des Dicyandiamids und des Biurets wurden Nitrokörper erhalten, für welche der Eintritt der Nitrogruppe in das Amid bewiesen werden konnte.

Ähnlich wie beim Nitroguanidin eine unsymmetrische und eine symmetrische Formel in Betracht gezogen wurde, wären auch beim Nitrobiuret zwei Konstitutionsformeln denkbar, von denen die eine einem primären, die andere einem sekundären Nitramin entspräche:

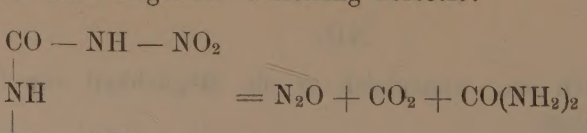
I



II



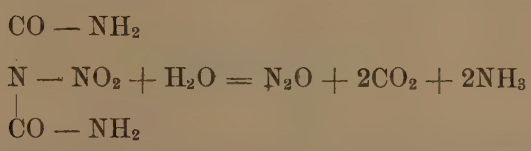
Dass dem Nitrobiuret nur die der Formel I entsprechende unsymmetrische Form zukommen kann, wird bereits durch die Art und Weise, in der es von Wasser zersetzt wird, bewiesen. Kocht man nämlich Nitrobiuret längere Zeit mit Wasser, so wird dasselbe unter Entwicklung von Stickoxydul und Kohlensäure und unter Bildung von Harnstoff nach folgender Gleichung zersetzt:



1) Ann. Chem. 288, 272.

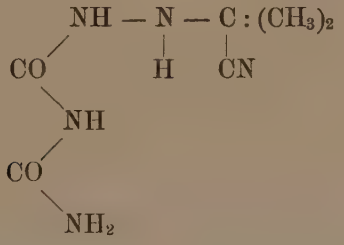
2) Vorl. Mitteil. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1519.

Nimmt man jedoch die symmetrische Formel II für das Nitrobiuret an, so wäre die Bildung von Harnstoff nicht erklärlich, da dann die Zersetzung mit Wasser folgendermassen verlaufen müsste:

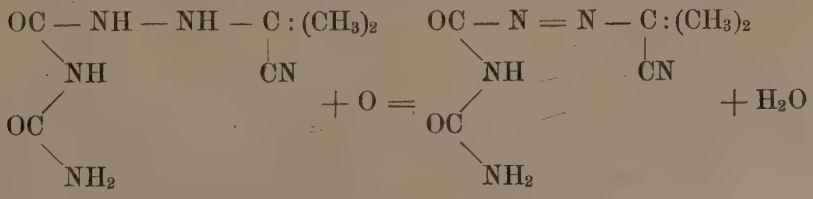


Ferner spricht für die unsymmetrische Formel I die Eigenschaft des Nitrobiurets mit Alkalien und Silber Salze zu bilden, in denen nur ein Atom Wasserstoff durch Metall ersetzt ist, also als einbasische Säure zu reagieren. Denn würde dem Körper die symmetrische Formel zukommen, so wäre anzunehmen, dass er überhaupt keine sauren Eigenschaften besässe; wäre er aber trotzdem zur Salzbildung befähigt, so müsste in gleicher Weise in jede der beiden NH_2-Reste Metall eintreten. Die dem primären Nitramin entsprechende Formel erklärt jedoch auf sehr einfache Weise obiges Verhalten, indem das Wasserstoffatom des an die Nitrogruppe direkt gebundenen Imids durch Metall ersetzt wird.

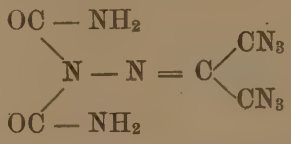
Des weiteren muss man der unsymmetrischen Konstitution des Nitrobiurets und des aus ihm durch Reduktion darstellbaren Amidobiurets den Vorzug geben vor der symmetrischen, wenn man bedenkt, dass durch Anlagerung von Blausäure an die Acetonverbindung des Amidobiurets ein Hydrazonitril entsteht, nämlich



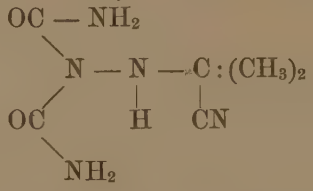
welches durch Oxydation in das zugehörige Azonitril übergeht:



Würde die sekundäre, symmetrische Form vorliegen, so müsste wohl durch Einwirkung von Aceton auf Amidobiuret ein Hydrazon von folgender Konstitution entstehen:



In einer solchen Verbindung wäre wohl die Anlagerung von Blausäure ebenso wie oben denkbar, aber der entstehende Körper, dem die Formel:

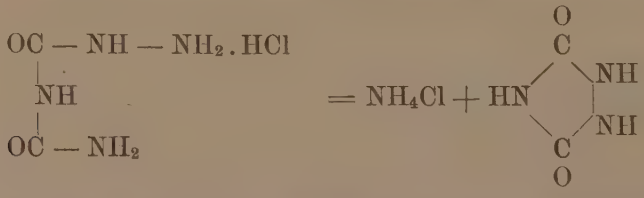


zukommen würde, wäre kein Hydrazonitril, da ihm die den Hydrazokörpern charakteristische Gruppe

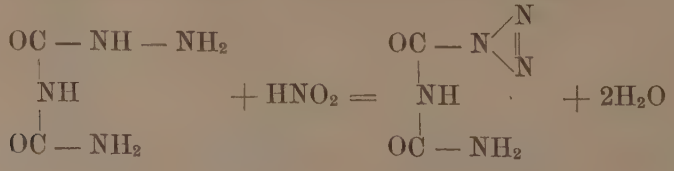
$$R : C - NH - NH - C : R$$

mangelt.

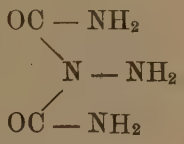
Beim Kochen des salzsauren Amidobiurets mit Wasser oder beim Schmelzen desselben wird Chlorammonium abgespalten und Hydrazodicarbonimid gebildet, eine Zersetzung, die nur mit der primären unsymmetrischen Formel in Einklang gebracht werden kann:



Des weiteren ist noch beweisend für das Vorhandensein eines primären Nitramins die Bildung eines Azids aus dem salzsauren Amidobiuret bei Einwirkung von Natriumnitrit, indem das Amidobiuret mit salpetriger Säure in folgendem Sinne reagiert:



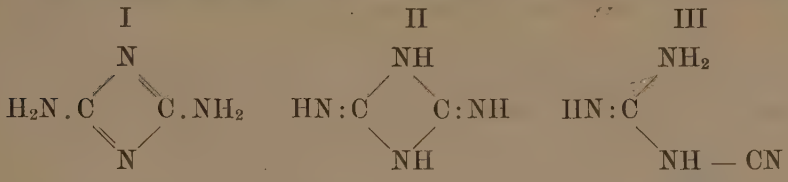
Würde das Nitrobiuret im Imidrest die Nitrogruppe enthalten und infolgedessen das Amidobiuret die Formel:



besitzen, so wäre bei der Einwirkung von salpetriger Säure die Bildung eines Azids ausgeschlossen. Denn das an die reagierende NH_2-Gruppe gebundene Stickstoffatom könnte, da es mit seinen beiden anderen Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist, bei der Reaktion nicht in Betracht kommen, und somit die Bildung der den Aziden eigenen Gruppe von drei unter sich gebundenen Stickstoffatomen nicht möglich sein.

Bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf das Dicyandiamid oder Param wurde nicht, wie sich erwarten liesse, ein Nitroderivat dieses Körpers erhalten, sondern es resultierte ein nitriertes Dicyandiamidin, welches die Nitrogruppe in dem Harnstoffrest enthält.

Für das Dicyandiamid sind bekanntlich drei Formeln aufgestellt:

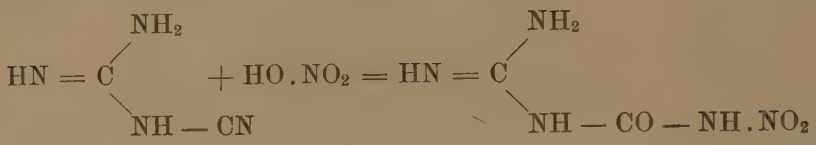


Nach den beiden ersten Formeln stellt sich das Dicyandiamid als das Amid der normalen Dicyansäure und als das Imid der Isodicyansäure dar, ähnlich wie sich das Cyanamid von der normalen Cyansäure als Amid und von der hypothetischen Isocyansäure als Carbodiimid ableiten lässt:

$N \vdots C - NH_2$ Cyanamid
$HN : C : NH$ Carbodiimid.

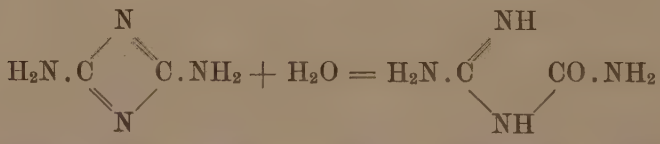
Nach der dritten Formel ist es als Cyanguanidin aufzufassen. Die Bildung von Nitrodicyandiamidin bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf das Dicyandiamid lässt sich am einfachsten aus der Cyanguanidinformel erklären, indem hier wiederum zwei Möglichkeiten vorhanden sind. Entweder nimmt das Dicyandiamid ein Molekül Wasser auf, indem es in Guanylharnstoff übergeht, und erst letzterer Körper wird in das erhaltene Nitroprodukt verwandelt, oder es lagert

sich direkt ein Molekül Salpetersäure an das Dicyandiamid nach folgender Gleichung an:

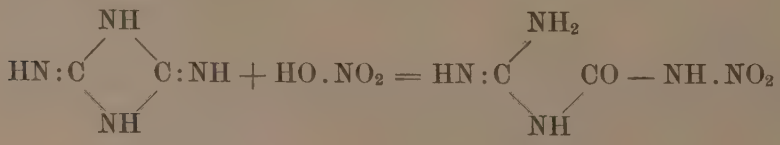


Die direkte Addition von Salpetersäure ist wohl das wahrscheinlichere, da bisher die Bildung von Dicyandiamidin aus Dicyandiamid unter Wasseranlagerung nur beim Erwärmen des letzteren Körpers mit verdünnten Säuren beobachtet wurde, und bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Dicyandiamid, wie der Versuch ergab, keine Spur Dicyandiamidin gebildet wird, während in dem vorliegenden Falle ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure angewendet und die ganze Operation unter starker Kühlung vorgenommen wird.

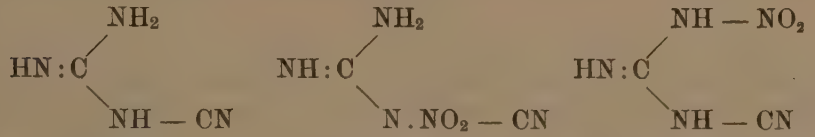
Indessen findet diese Bildung von Nitrodicyandiamidin aus Dicyandiamid auch ihre Erklärung, wenn man dem letzteren die oben erwähnte Amid- oder die tautomere Imidformel zuschreibt. Nach der ersteren würde der Wasseranlagerung und darauffolgenden Nitrierung vor der direkten Salpetersäureaddition der Vorzug zu geben sein, indem unter Lösung der bestehenden Doppelbindungen und Herstellung einer neuen folgende Reaktion vor sich ginge:



Durch Eintritt der NO_2-Gruppe in die neugebildete $CO-NH_2$-Gruppe würde dann das erhaltene Nitrodicyandiamidin resultieren. Bei Annahme einer direkten Salpetersäureanlagerung liesse sich in diesem Falle die Bildung des letzteren nicht so leicht erklären. Bei Zugrundelegung der Imidformel für das Dicyandiamid ginge die Reaktion unter Lösung einer einfachen Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff folgendermassen vor sich:

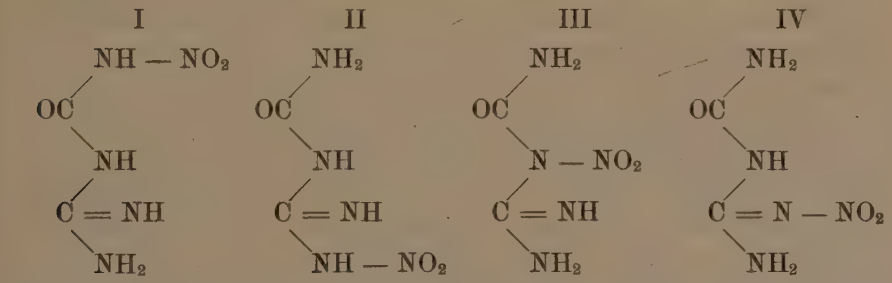


Die Möglichkeit, dass bei dem Nitrierungsvorgang zuerst als Zwischenprodukt ein Nitrodicyandiamid entstünde, welches seinerseits erst durch Wasseranlagerung in Nitrodicyandiamidin übergehen würde, kann wohl als ausgeschlossen betrachtet werden. Diese Reaktion würde zwar mit der Amid- und Imidformel des Dicyandiamidins in Einklang zu bringen sein, aber mit der Cyanguanidinformel, die doch die wahrscheinlichere ist, in direktem Wiederspruch stehen. Denn bei Annahme der letzteren müsste in diesem Falle entweder ein sekundäres Nitramin entstehen, oder ein primäres, welches jedoch die Nitrogruppe notwendigerweise im Guanidinrest enthalten müsste, während das Nitrodicyandiamidin, wie aus seinem Verhalten hervorgeht, dieselbe im Harnstoffrest enthält.



Cyanguanidin — sekundäres Nitroderivat — primäres Nitroderivat

Theoretisch sind für das Nitrodicyandiamidin folgende vier Konstitutionsformeln möglich:

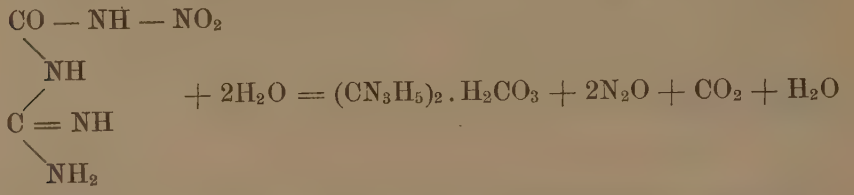


Von diesen würden I und II einem primären, III und IV einem sekundären Nitramin entsprechen. Dass dem Nitrodicyandiamidin die Formel I zugeschrieben werden muss, geht aus mannigfachen Reaktionen hervor.

Wie das Nitrobiuret, so verhält sich auch das Nitrodicyandiamidin Basen gegenüber als einbasische Säure, die nur Salze mit einem Atom Metall an Stelle von Wasserstoff zu bilden vermag, und spricht dieses Verhalten ähnlich wie beim Nitrobiuret gegen die einem sekundären Nitramin entsprechenden Formeln III und IV. Um zu unterscheiden, ob in dem vorliegenden Falle die Formel I oder die Formel II die richtige ist, dafür bietet allerdings das Ver-

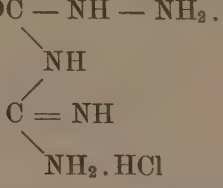
halten der Säure Basen gegenüber keine Anhaltspunkte, da in beiden Fällen die Bildung von Salzen mit nur einem Atom Metall zu erwarten ist.

Den sichersten Nachweis, dass dem Nitrodicyandiamidin nur die Konstitutionsformel zukommen kann, nach welcher die Nitrogruppe in den Harnstoffrest eingetreten ist, während der Guanidinrest vollkommen unangegriffen bleibt, liefert das Verhalten des Körpers beim Kochen mit Wasser, wobei folgende Reaktion eintritt:



Mit dieser Zersetzung unter Bildung von Guanidinkarbonat kann nur die Formel I in Einklang gebracht werden. Denn würde die Nitrogruppe im Guanidinrest sitzen, so dürfte infolge der Beständigkeit des Nitroguanidins gegen Wasser beim Kochen keine Spur Stickoxydul abgespalten werden, sondern es müsste entweder der Körper ebenso beständig wie Nitroguanidin selbst sein, oder es könnte höchstens eine Trennung des Guanidinrestes vom Harnstoffrest eintreten unter Bildung von Nitroguanidin und Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak.

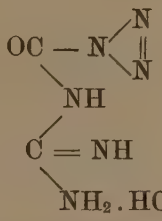
Einen weiteren Beweis dafür, dass im Nitrodicyandiamidin der Guanidinrest nicht angegriffen, sondern vielmehr die Nitrogruppe in den Harnstoffrest eingetreten ist, liefern die Derivate des durch Reduktion entstehenden Amidodicyandiamidins. Sowohl die Benzaldehydverbindung wie die Acetonverbindung halten noch ein Molekül Säure gebunden, welches von dem stark basischen Guanidinrest festgehalten wird. Auch stimmt der Umstand, dass die Salze des Amidodicyandiamidins zwei Moleküle Säure enthalten nur mit der Formel



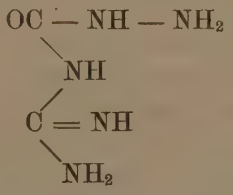
überein, indem ein Molekül an dem Hydrazinrest und eines an dem Guanidinrest sitzt. Dass sich das Amidodicyandiamidin als zweisäurige Base erweist im Gegensatz zum Amidoguanidin, welches sich

nur mit einem Aequivalent Säure zu Salzen vereinigt, ist nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, dass in ersterem nicht nur die Basicität des vollkommen unangegriffenen Guanidinrestes zum Ausdruck kommt, sondern auch der schwach basische Charakter des Harnstoffrestes durch den Eintritt der NH_2-Gruppe bedeutend gesteigert wurde.

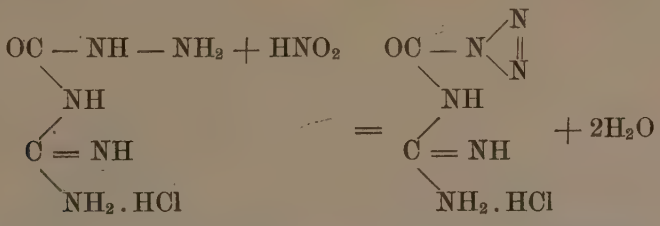
Zieht man endlich noch die Bildung des salzsauren Guanidinkarbonsäureazids



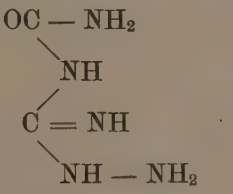
aus dem Amidodicyandiamidin-chlorhydrat in Betracht, so beweist diese unzweifelhaft die Richtigkeit der Formel



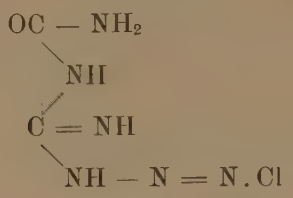
indem einerseits die Salzsäure nur durch die stark basische Natur des Guanidinrestes gebunden gehalten werden kann, andererseits die Bildung eines Stickwasserstoffsäurederivates leicht durch folgende Reaktion Erklärung findet:



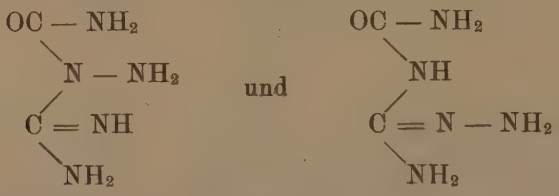
Würde das Amidodicyandiamidin nach der isomeren Formel



reagieren, so müsste analog dem Verhalten des Amidoguanidins[1]) das salzsaure Salz des Diazodicyandiamidins entstehen:

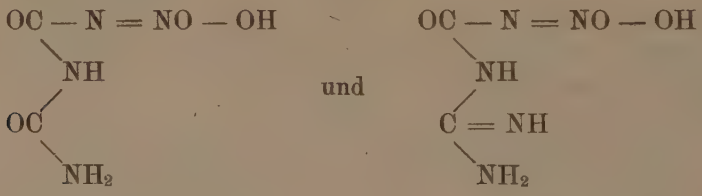


Ebenso ist die Bildung eines Azids ausgeschlossen, wenn man für das Amidodicyandiamidin die sekundären Formeln



aufstellen würde, da in diesem Falle aus demselben Grunde, wie bei Annahme der sekundären Formel für das Amidobiuret, die Bildung eines dreigliedrigen Stickstoffringes nicht möglich ist.

Die Möglichkeit, dass die vorliegenden Körper keine Nitramine darstellen, sondern als Imidosalpetersäurederivate anzusprechen wären von der Konstitution



ist wohl nicht direkt ausgeschlossen, aber immerhin sehr unwahrscheinlich. Auch für das Nitrourethan und den Nitroharnstoff haben Thiele und Lachman[2]) eine derartige Konstitution für möglich gehalten, da sie bei der Methylierung des ersteren Körpers zwei verschiedene Ester erhielten, ähnlich wie Bamberger[3]) bei der Alkylierung des Phenylnitramins zwei isomere Ester darstellte. Aber ausser der bei der Alkylierung zu Tage tretenden Tautomerie spricht

1) Ann. Chem. 270, 46; 270, 9.
2) Ann. Chem. 288, 268.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 362.

das ganze übrige Verhalten der fraglichen Nitrokörper für die Nitraminformel.

Wie der Nitroharnstoff und das Nitrourethan erweist sich auch das Nitrobiuret als starke einbasische Säure, die mit Alkalien neutrale Salze bildet im Gegensatz zu den Alkylnitraminen Franchimont's, deren Kaliumsalze[1]) alkalisch reagieren. Bedenkt man, dass in den Nitraminen der Harnstoffgruppe die stark negative Karboxylgruppe enthalten ist, welche man in den Alkylnitraminen nicht antrifft, so ist dieser Unterschied leicht einzusehen. Auch das Nitrodicyandiamidin zeigt sich als Säure durch die Fähigkeit, mit Basen Salze zu bilden. Aber die saure Natur desselben steht weit hinter der des Nitrobiurets zurück, da der stark basische Guanidinrest die Acidität der Nitrogruppe abschwächt. Dieser Gegensatz zeigt sich deutlich in der Reaktion der wässerigen Lösung der beiden Körper. Während Nitrobiuret stark sauer reagiert, zeigt das Nitrodicyandiamidin neutrale Reaktion. Im festen Zustande sind beide Körper sehr beständig. Durch Wasser werden sie beim Kochen zersetzt; doch scheint Nitrobiuret etwas mehr Beständigkeit zu besitzen als Nitrodicyandiamidin, da ersteres bei vorsichtigem Erwärmen aus Wasser von ungefähr 50° umkrystallisiert werden kann. In der Kälte sind sie in Alkalien löslich und können daraus durch Säuren wieder gefällt werden. In der Hitze werden sie sowohl von Alkalien unter Entwicklung von Stickoxydul als auch von Säuren zersetzt. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird, wie schon Thiele und Lachman[2]) beobachteten, auch Salpetersäure abgespalten, die auf gewöhnliche Weise mittelst der Eisenvitriolreaktion nachgewiesen werden kann. Diese „Nitraminreaktion" ist charakteristisch für alle die Gruppe $=N.NO_2$ enthaltenden Körper. Auch in der Fähigkeit mit Quecksilberoxydsalzen schwerlösliche Niederschläge zu bilden, stimmt das Nitrobiuret und Nitrodicyandiamidin mit dem Nitrourethan und dem Nitroharnstoff[3]) überein.

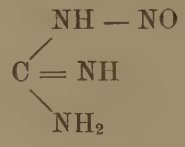
Die Reduktion des Nitrobiurets und des Nitrodicyandiamidins wurde zunächst nach dem beim Nitroguanidin angewandten Verfahren versucht, führte aber hier zu sehr schlechten Resultaten, indem einerseits die Ausbeuten überaus mangelhaft waren, andrerseits keine analysenreinen Körper mit konstantem Schmelzpunkt erhalten werden

1) Rec. trav. chim. 13, 310.
2) Ann. Chem. 288, 269.
3) Ann. Chem. 288, 270.

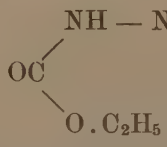
konnten. Besser gelang die Überführung der Nitrokörper in die Amidoderivate nach der zuerst von Thiele und Heuser[1]) bei der Reduktion des Nitroharnstoffs benutzten Methode. Die Reduktion der Nitramine zu Hydrazinen scheint allgemein in zwei Phasen zu verlaufen, indem als Zwischenprodukte Nitrosoverbindungen auftreten:

$$R - NH - NO_2 \longrightarrow R - NH - NO \longrightarrow R - NH - NH_2.$$

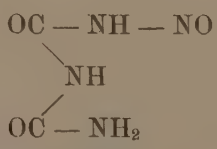
So erhielt Thiele[2]) bei der Reduktion des Nitroguanidins Nitrosoguanidin:



und Thiele und Lachman[3]) gelang die Darstellung des Nitrosourethans:



Auch konnte die Bildung des Nitrosoharnstoffs mit Sicherheit nachgewiesen werden, wenngleich es nicht gelang, denselben zu isolieren. Auch bei der Reduktion des Nitrobiurets in alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhielt ich auf Zusatz von Ferrosulfatlösung die für Nitrosoharnstoff und Nitrosoguanidin charakteristische purpurrote Färbung[4]), so dass auch hier die Bildung eines Nitrosokörpers, des Nitrosobiurets

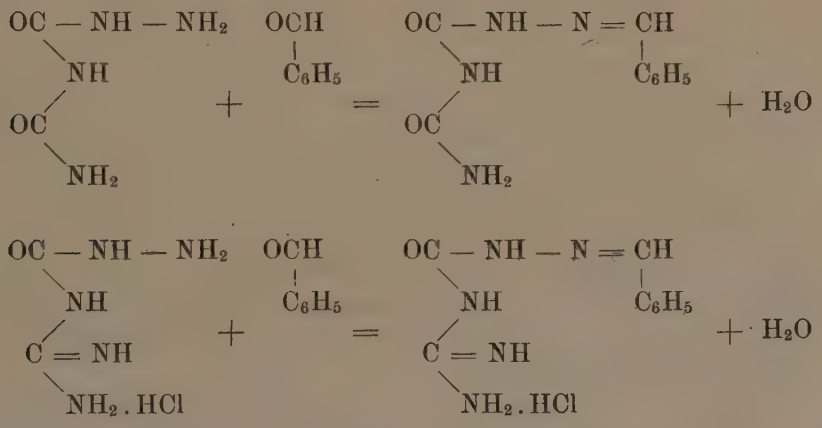


anzunehmen ist. Bei der Reduktion des Nitrodicyandiamidins konnte obige charakteristische Färbung trotz der gleichen Versuchsbedingungen

1) Ann. Chem. 288, 311.
2) Ann. Chem. 273, 133.
3) Ann. Chem. 288, 278.
4) Ann. Chem. 273, 135; 288, 303.

nicht wahrgenommen werden, was wohl der ungeheuer leichten Zersetzlichkeit des Nitrosodicyandiamidins zuzuschreiben ist. Eben diese Zersetzlichkeit der als Zwischenprodukte auftretenden Nitrosoverbindungen ist die Ursache der schlechten Ausbeuten an Amidoprodukt, wenn man die beim Nitroguanidin gebrauchte Versuchsanordnung, welche auf der relativen Beständigkeit des Nitrosoguanidins beruht, auf andere primäre Nitramine anwendet. Nach diesem Verfahren wird in das Gemisch des Nitrokörpers mit Zinkstaub allmählich die Säure hinzugegeben, so dass das Nitramin im Überschuss ist, und somit die Bildung des Nitrosamins erleichtert wird. Sorgt man umgekehrt dafür, dass immer überschüssige Säure vorhanden ist, welche das Nitrosamin sofort weiter reduziert, indem man Nitrokörper und Säure zusammen, zu einem Brei angerührt, in den Zinkstaub einträgt, so wird die Ausbeute an Amidoprodukt erheblich gesteigert.

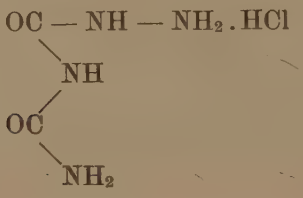
Die Isolierung des in der Reduktionsflüssigkeit enthaltenen Amidoproduktes gelang sowohl beim Amidobiuret wie beim Amidodicyandiamidin mittelst der Benzaldehydverbindung, indem sich diese Körper als substituierte Hydrazine mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt zu Hydrazonen vereinigen:

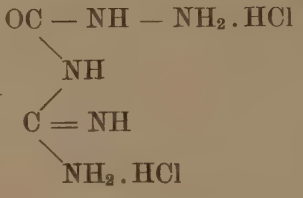


Die Abscheidung in Form der Chlorzinkacetonverbindung analog dem Semicarbazid [1]) blieb trotz wiederholter Versuche resultatlos. Zum Zwecke der Regenerierung der Basen oder vielmehr deren Salze, da

1) Ann. Chem. 288, 312.

es nicht gelang, die freien Aminbasen darzustellen, wäre die Isolierung als Acetonverbindungen wegen deren leichteren Spaltbarkeit wünschenswert gewesen, doch gelingt es bei vorsichtigem Arbeiten, auch die Benzaldehydverbindungen nahezu quantitativ in Base und Bittermandelöl zu trennen. Bei Anwendung von Salzsäure erhält man das salzsaure Amidobiuret und das salzsaure Amidodicyandiamidin von folgender Zusammensetzung:





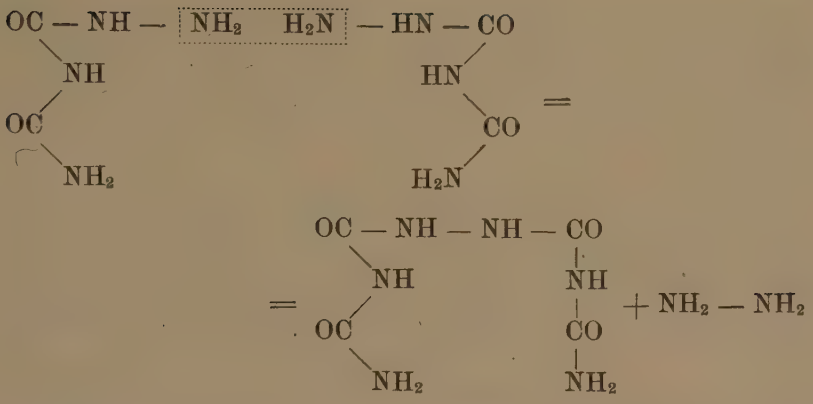
Ebenso wie der Eintritt der negativen Nitrogruppe den basischen Charakter des Biurets und des Dicyandiamidins stark abschwächt, so dass die resultierenden Nitramine ziemlich starke Säuren sind, wird umgekehrt durch den Eintritt der Amidogruppe die Basicität naturgemäss stark gesteigert, so dass die entstandenen Amidokörper im Stande sind, mit Säuren sehr beständige Salze zu bilden. Dass das Amidodicyandiamidin im Gegensatz zum Amidobiuret, welches nur einsäurige Salze zu bilden vermag, Salze liefert, welche zwei Säuremoleküle enthalten, ist ganz natürlich, da hier nicht nur die basische Natur der Hydrazingruppe zur Geltung kommt, sondern auch der Guanidinrest bestrebt ist, sich mit Säure zu vereinigen.

Die Benzaldehydverbindungen besitzen, da die Amidogruppe des Hydrazinrestes aus dem Molekül eliminiert ist, wie die Phenylhydrazone, naturgemäss keine basischen Eigenschaften mehr, und ist das Vorhandensein eines Moleküls Säure im Benzalamidodicyandiamidin lediglich auf die Basicität des Guanidinrestes, an welchen es gebunden ist, zurückzuführen.

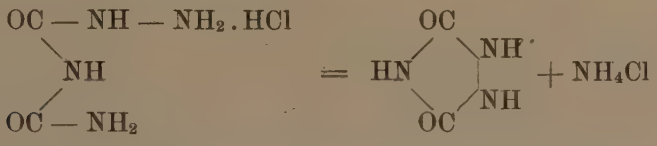
Analog der Spaltung des Semicarbazids[1]), welches in Hydrazin, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, wäre auch beim Amidobiuret die Möglichkeit nicht ausgeschlossen gewesen, dass Hydrazin abgespalten und eine Art von Homologen des Hydrazodicarbonamids gebildet würde.

---

1) Ann. Chem. 283, 3.



Die Zerlegung geht indessen in ganz anderer Weise vor sich, indem aus dem salzsauren Salz Chlorammonium abgespalten wird und durch Ringschluss das schon durch Pellizzari[1]) bekannte Hydrazodicarbonimid oder Urazol entsteht, welches auch Thiele und Stange[2]) durch Erhitzen des Hydrazodicarbonimids erhielten.



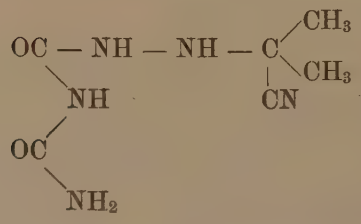
Merkwürdig ist die relative Beständigkeit der salzsauren Basen, welche sich dadurch zeigt, dass die stark sauren Mutterlaugen zur Vermehrung der Ausbeute auf dem Wasserbade bei mittlerer Temperatur eingeengt werden können, ohne dass Zersetzung eintritt.

Die nicht direkt aus den Reduktionsflüssigkeiten abzuscheidenden Acetonverbindungen des Amidobiurets und des Amidodicyandiamidins konnten indirekt aus den salzsauren Salzen gewonnen werden. Die entsprechende Verbindung des Amidobiurets scheidet sich alsbald aus auf Zusatz von essigsaurem Natrium und der berechneten Menge Aceton zu dem salzsauren Salz. Schwieriger ist das Kondensationsprodukt von Amidodicyandiamidin und Aceton zu erhalten. Dies ist vor allem bedingt durch dessen noch leichtere Löslichkeit im Vergleich zu der analogen Verbindung des Amidobiurets. Da es ferner infolge der Basicität des Guanidinrestes wie die Benzaldehydverbindung

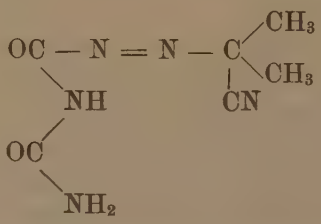
1) Gazz. chim. 1894, 24 I, 499.
2) Ann. Chem. 283, 16.

ein Molekül Säure bindet, so muss man nur die Hälfte der in dem salzsauren Salz vorhandenen Säure durch Zugabe von fester Soda neutralisieren und trotz einer möglichst geringen Flüssigkeitsmenge die Lösung stark kühlen, um daraus die salzsaure Acetonverbindung abzuscheiden.

Aehnlich wie das Acetonsemicarbazon zeigt auch die Acetonverbindung des Amidobiurets die Fähigkeit, Blausäure anzulagern und so ein Hydrazonitril zu bilden, welches seinerseits leicht durch Einwirkung von Permanganat zu dem entsprechenden Azokörper oxydiert werden kann. Die beiden Verbindungen, welchen die Formeln



und

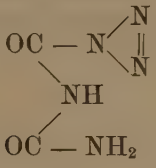


zukommen, sind wohl am zweckmässigsten als Allophanyl-hydrazo-i-butyronitril und Allophanyl-azo-i-butyronitril zu bezeichnen, da in denselben ein Allophansäurerest und ein der Isobuttersäure eigener Atomkomplex im ersten Falle durch die Hydrazogruppe und im zweiten Körper durch die Azogruppe mit einander verbunden sind. Nach den Erfahrungen von v. Miller und Plöchl[1]), welche die Schiff'schen Basen, Hydrazone und Oxime in Bezug auf die Anlagerungsfähigkeit von Blausäure an dieselben eingehend untersuchten, sind alle Körper vom Typus $R = C = N - R'$, welche diese Additionsfähigkeit besitzen, in Bezug auf das Stickstoffatom symmetrisch konstruiert und somit zur Bildung stereoisomerer Verbindungen nicht geeignet, während die Körper, welche nicht Blausäure anlagern, assymmetrischen Stickstoff enthalten. Die Bildung des Allophanyl-hydrazo-i-butyronitrils aus der Acetonverbindung des Amidobiurets, welche dem oben erwähnten Typus entspricht, lässt auch hier die Existenz stereoisomerer Körper ausgeschlossen erscheinen und beweist somit, dass die drei Valenzen des Stickstoffatoms in einer Ebene liegen, also eine symmetrische Konfiguration vorliegt.

Lässt man Natriumnitrit auf das salzsaure Amidobiuret einwirken, so erhält man einen weissen Körper, der, wie die Analyse

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1281.

und seine Zersetzungsprodukte ergeben, das Azid der Allophansäure darstellt:

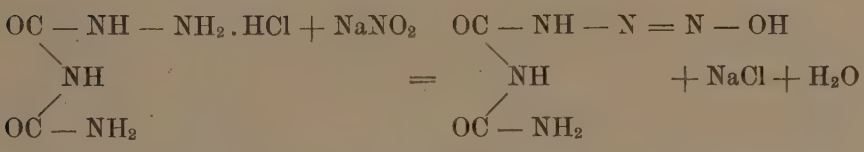


Ob dieser Körper direkt aus dem Amidoprodukt gebildet wird, oder ob ein Zwischenprodukt von der Konstitution

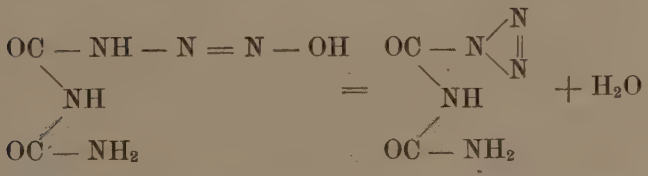
$$R - NH - N = N.OH$$

entsteht, konnte nicht entschieden werden, doch ist die Möglichkeit eines solchen nicht ausgeschlossen. In diesem Falle würde die Reaktion in zwei Phasen verlaufen:

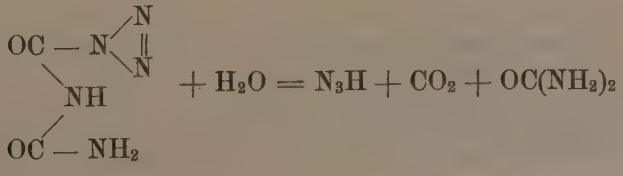
I.



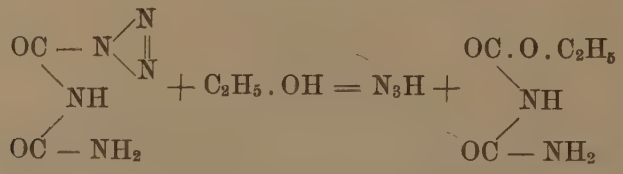
II.



Dass der vorliegende Körper das Azid von der angegebenen Form ist und ihm nicht etwa eine andere Konstitution zukommt, beweist die ungemein leichte Abspaltung von Stickwasserstoffsäure. Beim Kochen mit Wasser geht folgende Reaktion vor sich:



Zersetzt man den Körper mit absolutem Alkohol, so wird keine Kohlensäure abgespalten, sondern es entweicht nur Stickstoffwasserstoffsäure und es hinterbleibt Allophansäureäthylester.

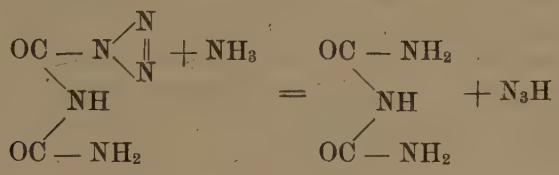


Im vorliegenden Falle verläuft also die Zersetzung durch Wasser und Alkohol in normaler Weise unter Abspaltung von Stickwasserstoffsäure, während bei den meisten von Curtius[1]) untersuchten Aziden die Reaktion in anderer Weise verläuft, indem sich der Stickstoffrest N_3 unter Stickstoffentwicklung spaltet und eine Umlagerung der Säureazide eintritt. So spaltet das von Curtius[2]) untersuchte Benzazid $C_6H_5.CON_3$ beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und Stickstoff ab, und es bildet sich Diphenylharnstoff, und beim Kochen mit absolutem Alkohol wird nur Stickstoff abgespalten unter Bildung von Phenylurethan. Analog spaltet das ebenfalls von Curtius[3]) untersuchte Hippurazid $C_6N_5CONHCH_2CON_3$ beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und Stickstoff ab und beim Kochen mit Alkohol nur Stickstoff, wobei in beiden Fällen ebenfalls Umlagerung eintritt. Auch das Succinazid $\begin{matrix} CH_2.CON_3 \\ | \\ CH_2.CON_3 \end{matrix}$ spaltet beim Kochen mit Wasser, wie Curtius[4]) zeigte, in ähnlicher Weise Kohlensäure und Stickstoff ab. Eine mit der beim Allophansäureazid durch Wasser stattfindenden Zersetzung zu vergleichende Reaktion beobachtete Curtius[5]) beim Oxazid, das durch Wasser teilweise zu Stickwasserstoffsäure und Oxalsäure verseift wird. Ähnlich zersetzt sich die wässerige Lösung des von Curtius und Heidenreich[6]) aus Carbaminsäurehydrazid dargestellten Carbaminsäureazids, wie diese Forscher wahrnahmen, schon in der Kälte in Kohlensäure, Ammoniak und Stickwasserstoff.

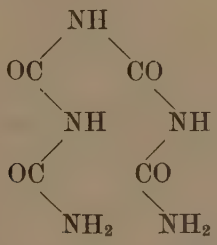
---

1) Jour. f. pract. Chem. 50, 289.
2) Jour. f. pract. Chem. 52, 211, 214.
3) Jour. f. pract. Chem. 52, 262, 265.
4) Jour. f. pract. Chem. 52, 222.
5) Jour. f. pract. Chem. 52, 223.
6) Jour. f. pract. Chem. 52, 455, 468.

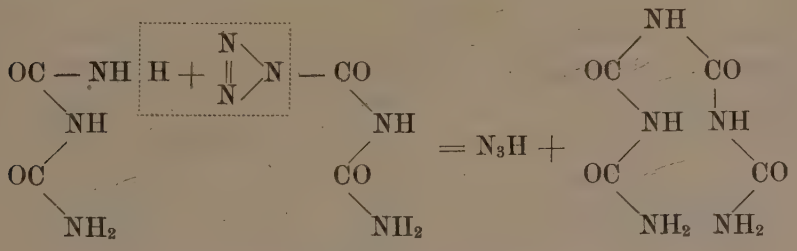
Bei der schon bei Zimmertemperatur vor sich gehenden Spaltung des Allophansäureazids durch Ammoniak liesse sich die Bildung von Biuret und Stickwasserstoffsäure erwarten:



Indessen erhielt ich nicht Biuret, sondern einen Körper, der sich nach Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit vom Biuret wesentlich unterschied. Die Analyse ergab, dass er als das Imid des Biurets anzusprechen ist von der Form



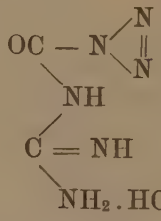
welches wohl am besten mit dem Namen „Tetruret" zu bezeichnen ist. Die Bildung dieses Körpers ist so zu erklären, dass das als Zwischenprodukt erhaltene Biuret auf das noch unangegriffene Azid unter erneuter Stickstoffwasserstoffsäure-Abspaltung einwirkt.



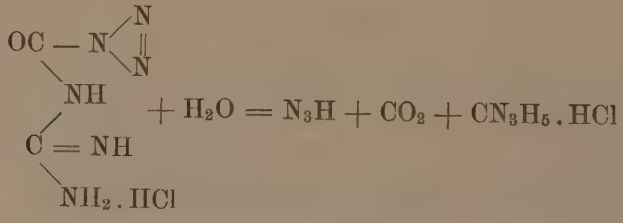
Die abgespaltene Stickwasserstoffsäure vereinigt sich mit dem Ammoniak zu Stickstoffammonium, welches in der Lösung nachgewiesen werden kann. Das Tetruret zeigt neutrale Reaktion und gibt ähnlich dem Biuret auf Zusatz von Alkali und Kupfersulfat eine charakteristische Färbung, die sich jedoch von der des Biurets durch die

mehr violette Farbe unterscheidet. Das obenerwähnte Carbaminsäureazid, welches auch Thiele und Stange[1]) aus salzsaurem Semicarbazid darstellten, bei welchem die analoge Behandlung mit Ammoniak zur Bildung von Biuret führen sollte, gab nur Harnstoff, indem dieser nicht weiter auf das Azid einwirkte.

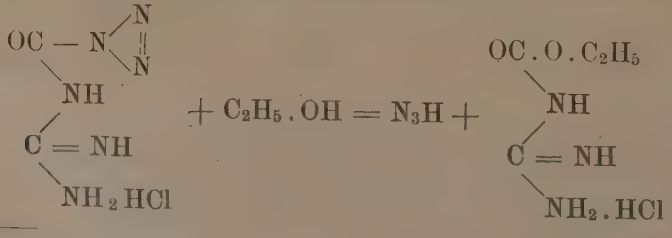
Durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf das salzsaure Amidodicyandiamidin resultierte das salzsaure Azid der Guanidinkarbonsäure von der Konstitution



Es wird dies bewiesen durch die Zersetzung beim Kochen mit Wasser, welche ganz analog der Zerlegung des Allophansäureazids unter Entwicklung von Kohlensäure, Stickwasserstoffsäure und Bildung von salzsaurem Guanidin verläuft:

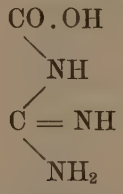


Ähnlich der Zersetzung des Allophansäureazids durch Alkohol, wobei Stickwasserstoffsäure entweicht und Allophansäureester gebildet wird, sollte man bei der Zerlegung des Guanidinkarbonsäureazids annehmen, dass nach folgender Reaktion Guanidinkarbonsäureäthylester entstünde:



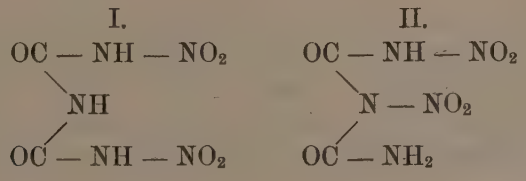
1) Ann. Chem. 283, 14.

Trotz wiederholter Versuche konnte jedoch ein solcher Körper nicht isoliert werden. Es resultierte vielmehr eine Verbindung, für welche durch die Analyse die empirische Formel $C_4N_4H_{10}O_5$ festgestellt wurde, deren Konstitution jedoch bis jetzt aus Materialmangel nicht aufgeklärt werden konnte. Dass sowohl Stickwasserstoffsäure abgespalten wurde, als auch Salzsäure aus dem Azid austrat, konnte leicht nachgewiesen werden, da der neu entstandene Körper weder Chlorreaktion gab, noch aus ihm beim Kochen mit Wasser N_3H entwickelt wurde, während das alkoholische Filtrat intensiv den charakteristischen Geruch derselben aufwies. Es liesse sich denken, dass zunächst der oben erwähnte Ester gebildet, dieser aber durch die vorhandene Salzsäure zu der Guanidinkarbonsäure



verseift würde. In welcher Weise jedoch aus dieser durch Zusammentritt zweier oder mehrerer Moleküle ein Körper von obiger Formel entsteht, konnte nicht festgestellt werden.

Die Versuche, in die besprochenen Nitramine eine zweite Nitrogruppe einzuführen, führten nur beim Biuret zu dem gewünschten Resultat, während sie beim Dicyandiamidin erfolglos verliefen. Versuche, das Dinitrobiuret direkt aus der Base bei Anwendung von überschüssiger Salpetersäure zu erhalten, führten nicht zum Ziele, sondern es resultierte nur Mononitroprodukt. Behandelt man aber dieses bei guter Kühlung mit reiner wasserfreier Salpetersäure, so ist das Dinitrobiuret in ziemlich guter Ausbeute zu erhalten. Dass wirklich ein Dinitramin vorliegt, wird ausser durch die Analyse durch das Verhalten des Körpers beim Kochen mit Wasser bewiesen, wobei er vollständig in Stickoxydul, Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Was die Konstitution des Dinitrobiurets betrifft, so könnte man auch hier zwei isomere Formeln aufstellen, eine symmetrische und eine unsymmetrische:

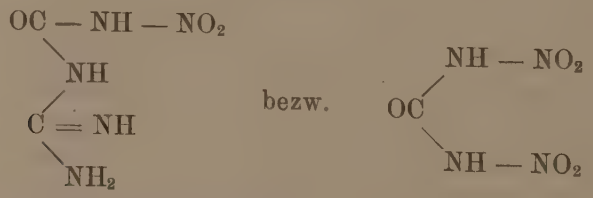


von welchen die erste einem diprimären Nitramin entspricht, die zweite einem primär-sekundären. Dass hier nur die Formel I in Betracht kommt, ist schon aus rein theoretischen Gründen leicht zu erklären. Denn es ist nicht einzusehen, dass bei der symmetrischen Struktur des Biurets den doch ganz gleich gelagerten Amidresten ein ungleiches Verhalten zukommen sollte, und hier die zweite Nitrogruppe bestrebt wäre in die Imidgruppe einzutreten, während doch noch ein freier Amidrest im Molekül vorhanden ist.

Infolge des Eintritts einer zweiten Nitrogruppe in das Mononitrobiuret wird naturgemäss die saure Natur desselben noch erhöht, und ist daher das Dinitrobiuret befähigt, Basen gegenüber als zweibasische Säure zu reagieren. Auch diese Eigenschaft, zwei Wasserstoffatome gegen Metall zu vertauschen, lässt sich leicht mit der symmetrischen Struktur in Einklang bringen, während sie sich bei Annahme der unsymmetrischen schwierig erklären liesse. Gleich dem Mononitrobiuret, so gibt auch das Dinitrobiuret, wie zu erwarten ist, die Nitraminreaktion und mit Quecksilberoxydsalzen schwerlösliche weisse Niederschläge, doch kann es von ersterem durch seine leichte Löslichkeit in Wasser sofort unterschieden werden.

Die Versuche, durch Reduktion des Dinitrobiurets zu dem Diamidobiuret zu gelangen und dasselbe als Dibenzalamidobiuret zu isolieren, blieben erfolglos. Es wurden stets Körper erhalten, die, wie aus den Analysen zu schliessen ist, untrennbare Gemische von Monoamido- und Diamidobiuret darstellten.

Nachdem die Darstellung des Dinitrobiurets gelungen war, versuchte ich auch durch analoge Behandlung des Nitrodicyandiamidins und des Nitroharnstoffs die entsprechenden Dinitramine, das Dinitrodicyandiamidin und den Dinitroharnstoff

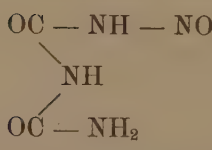


darzustellen, doch gelang es bis jetzt nicht, diese Körper zu isolieren. Beim Nitrodicyandiamidin resultierte lediglich wieder das Mononitramin. Der Nitroharnstoff jedoch scheint teilweise in das Dinitroprodukt umgewandelt worden zu sein. Hiefür spricht vor allem der Umstand, dass der durch Einwirkung von reiner wasserfreier Salpetersäure

erhaltene Körper nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 154° schmolz, während der reine Mononitroharnstoff erst bei hoher Temperatur (280°) schmilzt. Auch schien die Löslichkeit des erhaltenen Körpers in Wasser grösser zu sein als die des reinen Mononitroharnstoffs. Die Analysen ergaben Werte, die für den Stickstoff zwischen den für die beiden Nitramine berechneten lagen, während für den Kohlenstoff Prozentzahlen gefunden wurden, die sich für beide Körper als zu hoch erwiesen. Auch scheiterte der Versuch aus dem vorhandenen Gemenge den Dinitroharnstoff in Form des Silbersalzes abzuscheiden, da hiebei lediglich Mononitroharnstoffsilber gebildet wurde.

Experimenteller Teil.

Mononitrobiuret.



100 g Biuret[1]) werden allmählich unter guter Eiskühlung in ein Gemisch von 66 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) und 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei beständigem Umrühren der Flüssigkeit eingetragen. Bei nicht zu raschem Eintragen der Substanz löst sich dieselbe unter sehr ruhiger, kaum merkbarer Reaktion auf. Nachdem die ganze Menge in das Säuregemisch eingetragen und gelöst

1) Das zur Nitrierung verwendete Biuret wurde nach folgendem von Huppert und Dogiel (Zeitschr. Chem. 1867, 693) kurz angegebenem Verfahren dargestellt:

50 g Harnstoff werden im Schwefelsäurebad in einem trockenen Kölbchen erhitzt. Sobald die Temperatur 140° erreicht hat, wird mit der Einleitung von Chlor begonnen. Alsbald beginnt der Harnstoff zu schmelzen und es tritt Gasentwicklung ein, so dass die ganze Masse ins Schäumen gerät. Nach ungefähr einer Stunde beginnt die Schmelze wieder sich zu verdicken. Sobald dieselbe ein breiiges und teigartiges Aussehen angenommen hat, wird das Einleiten von Chlor unterbrochen. Die Temperatur soll während des Chlor-Einleitens nicht höher als bis zu 145—150° steigen. Jetzt wird der ganze Inhalt des Gefässes in heissem Wasser gelöst und mit Bleiessig aus dieser Lösung die neben dem Biuret entstandene Cyanursäure ausgefällt. Das cyanursaure Blei wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. In das Filtrat wird zur Fortschaffung des überschüssigen Bleis Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sämtliches Blei ausgefällt ist. Dann wird filtriert und das Filtrat eingedampft. Das Biuret krystallisiert in aus feinen Nadeln bestehenden kleinen Warzen aus und wird zur Reinigung nochmals aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert. Das ein Molekül Krystallwasser enthaltende reine Produkt schmilzt bei 191°. Auf diese Weise erhält man 24 g reines Biuret, d. i. 48 % der Theorie.

ist, was ungefähr in zwei Stunden geschehen ist, wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei jedoch Sorge getragen werden muss, dass nicht allzustarke Erwärmung eintritt. Hiebei fällt das Nitrobiuret als ein fein krystallinischer, weisser Niederschlag aus. Nach dem Absitzen wird derselbe abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen, worin er so gut wie unlöslich ist. Aus der Mutterlauge können noch wechselnde Mengen in Form des Quecksilbersalzes mittelst salpetersaurem Quecksilberoxyd ausgefällt werden. Zur Reinigung kann man das Mononitrobiuret entweder in Alkalien lösen und durch Kohlensäure wieder ausfällen oder auch bei vorsichtigem Erwärmen aus warmem Wasser umkrystallisieren. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches unscharf bei 165° unter Zersetzung schmilzt. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol. In viel warmem Alkohol, besser noch Methylalkohol, ist es löslich. Am leichtesten wird es von Alkalien und Ammoniak gelöst. Die Ausbeute beträgt 90 % der Theorie. Aus 100 g ein Molekül Krystallwasser enthaltendem Biuret wurden 110 g Nitrobiuret erhalten.

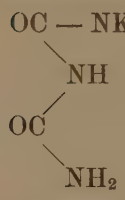
0,1146 g Substanz gaben 38,4 ccm Stickstoff bei 7° und 712 mm.
0,1417 g Substanz gaben 0,0833 g CO_2 und 0,0374 g H_2O

Berechnet für:	$C_2N_4H_4O_4$	Gefunden:
C	16,21	16,01
H	2,702	2,89
N	37,83	38,05

Mononitrobiuret gibt zum Unterschied von Biuret mit Alkali und Kupfersulfat keine Färbung, und es kann somit durch die Bildung eines Kupfersalzes die geringste Verunreinigung durch Biuret nachgewiesen werden. Analog dem Nitroharnstoff und dem Nitrourethan gibt auch das Nitrobiuret mit konzentrierter Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung die Nitraminreaktion. Gegen Alkali ist es in der Kälte beständig, beim Kochen wird es zersetzt unter Entwicklung von Stickoxydul. Auch beim Kochen mit Wasser wird es vollständig zersetzt unter Entwicklung von Stickoxydul und Kohlensäure und unter Bildung von Harnstoff und Wasser. Letzterer wurde als solcher identifiziert durch seinen Schmelzpunkt und durch Umwandlung in salpetersauren Harnstoff. Der bis jetzt noch nirgends angegebene Schmelzpunkt von Harnstoffnitrat wurde bei 163° gefunden.

Die wässrige Lösung des Mononitrobiurets reagiert stark sauer.

Mononitrobiuretkalium.



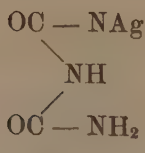
Mononitrobiuret ist eine starke Säure, deren Alkalisalze neutral reagieren.

Aus der methylalkoholischen Lösung des Nitrobiurets fällt das Kaliumsalz sofort auf Zusatz von alkoholischem Kali aus. Es stellt ein feines krystallinisches Pulver dar, das jedoch, da es in flockigen Aggregaten ausfällt, ein amorphes Aussehen hat. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Zur Reinigung wird es in wenig Wasser gelöst und durch Alkohol wieder abgeschieden.

0,1414 g Substanz gaben 0,0665 g K_2SO_4

Berechnet für $C_2N_4H_3KO_4$:	Gefunden:
K 20,96	20,79

Mononitrobiuretsilber.



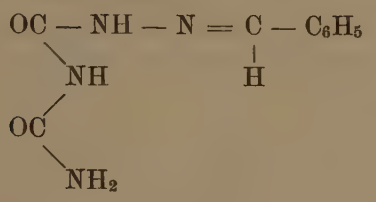
Das Silbersalz fällt aus der Lösung des Nitrobiurets in Methylalkohol durch Silbernitrat als weisser gallertartiger Niederschlag aus, der beim Umrühren krystallinisch wird. Aus der wässrigen Lösung wird das Silbersalz wieder durch absoluten Alkohol in Form kleiner, weisser Nädelchen niedergeschlagen. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen verpufft das Salz.

0,1920 g Substanz gaben 0,1077 g AgCl

Berechnet für $C_2N_4H_3AgO_4$:	Gefunden:
Ag 42,35	42,18

Wie das Nitrobiuret, so geben auch seine Salze die Nitraminreaktion.

Reduktion von Mononitrobiuret. Benzalamidobiuret.



Um das Nitrobiuret in die Amidoverbindung überzuführen, wird dasselbe möglichst fein gepulvert und mit Wasser und Salzsäure zu einem Brei verrieben. Da das Nitrobiuret sich gerne zu Klumpen zusammenballt, wird, um es in möglichst fein verteiltem Zustande in der Salzsäure suspendiert zu erhalten, der auf obige Weise erhaltene Brei mittelst geeigneten Rührwerks tüchtig durchgerührt. Derselbe wird nun in mit etwas Wasser und klein gestossenem Eis angerührten Zinkstaub, der durch eine gute Kältemischung stark gekühlt gehalten wird, nach und nach in sehr kleinen Portionen eingetragen, wobei wiederum dafür gesorgt werden muss, dass der Zinkbrei gut durcheinandergemengt wird. Falls die Reaktion zu heftig zu werden droht, ist es am besten, klein gestossenes Eis in das Reduktionsgemenge einzuwerfen, wodurch eine Temperaturerhöhung vermieden wird. Nachdem das Nitrobiuret vollständig eingetragen ist, lässt man das Reduktionsgemisch noch einige Zeit in der Kältemischung stehen. Sobald sich der Zinkstaub abgesetzt hat, wird derselbe abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Reduktionsflüssigkeit, welche das Amidobiuret enthält, zeigt stark reduzierende Wirkung gegenüber ammoniakalischer Silbernitrat- sowie gegen Fehling'sche Lösung.

Um das Amidobiuret zu isolieren, wird die Flüssigkeit, in der sich Flocken von Zinkhydroxyd ausscheiden, mit Salzsäure angesäuert und mit der halben Menge des für das angewandte Nitrobiuret berechneten Benzaldehyds ausgeschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Benzaldehydverbindung des Amidobiurets in voluminösen weissen Flocken ab. Dieselbe wird abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Mutterlauge wird wiederholt mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, bis keine Fällung von Benzalamidobiuret mehr eintritt. Sofort einen Überschuss von Bittermandelöl anzuwenden, ist unvorteilhaft, weil in diesem Falle die Benzaldehydverbindung sehr unrein und schmierig ausfällt und sehr schwer auszuwaschen ist. Zur Reinigung wird das Benzalamidobiuret aus Alkohol umkrystalli-

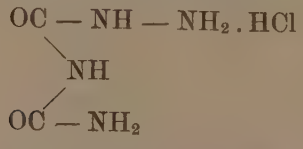
siert, woraus es sich in schönen, kleinen, weissen Nadeln absetzt. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes wurde bei 202° konstant gefunden. Die Ausbeute schwankt je nach der Sorgfalt bei der Reduktion zwischen 40 und 50 % der Theorie. 50 g Nitrobiuret gaben 32 g Benzaldehydverbindung, d. i. 46 %.

0,1053 g Substanz gaben 25,9 ccm Stickstoff bei 13° und 717 mm
0,1455 g Substanz gaben 0,2794 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

Berechnet für $C_9N_4H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	52,42	52,37
H	4,85	4,87
N	27,18	27,40

Benzalamidobiuret ist ein in weissen Nadeln krystallisierender Körper, der in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. In warmem Wasser ist er etwas löslich. Ebenso wird er von Alkohol nur in der Wärme gelöst. In Äther ist er vollständig unlöslich. Von Alkalien und auch von konzentrierten Säuren wird die Verbindung bei gelindem Erwärmen gelöst; beim Kochen tritt Zersetzung ein.

Salzsaures Amidobiuret.



Die Spaltung des Benzalamidobiurets in das Chlorhydrat der Base und in Benzaldehyd gelingt auf ähnliche Weise wie die Zerlegung des Benzalsemikarbazids.[1]) Die Benzaldehydverbindung wird mit etwas Alkohol befeuchtet und dann auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure vorsichtig erwärmt. Sobald der Körper vollständig zersetzt ist, wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol der Benzaldehyd fortgenommen. In der vom Benzol getrennten salzsauren Schicht scheidet sich das Amidobiuret als ein feines, oft weisses, durch Verunreinigungen meistens gelblich gefärbtes Krystallpulver aus. Da sich das Chlorhydrat meistens schon ausscheidet, ehe die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten vorgenommen werden kann, so kann dieselbe nicht im Scheidetrichter vollführt werden. Am ge-

1) Ann. Chem. 283, 20.

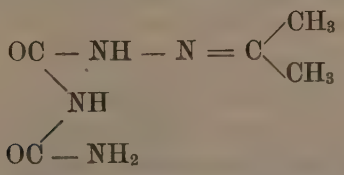
eignetsten zu diesem Zwecke ist ein gewöhnlicher, ziemlich weiter Trichter, an dessen Ausflussröhre ein kleines Stückchen Gummischlauch angebracht ist, das mit einem kleinen, nicht zu engen Ausflussrohr versehen ist. An dem Gummischlauch ist eine Klemmschraube oder ein Quetschhahn angebracht, so dass bei passender Regulierung die salzsaure Schicht mit dem schon ausgeschiedenen Krystallmehl abfliesst und durch rechtzeitiges Schliessen der Klemmschraube das Benzol in dem Trichter zurückgehalten wird. Das Chlorhydrat wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Zur Gewinnung des in der Mutterlauge zurückgehaltenen Teiles kann dieselbe entweder mit Alkohol und Äther überschichtet und unter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt werden, oder man engt sie auf dem Wasserbade vorsichtig ein. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ungefähr 90 % der Theorie. Zur Reinigung wird das Amidobiuret-Chlorhydrat aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Amidobiuret-Chlorhydrats liegt bei 185°.

0,0720 g Substanz gaben 23 ccm Stickstoff bei 12° und 725 mm.
0,0697 g Substanz gaben 0,0673 g AgCl.

Berechnet für $C_2N_4H_6O_2 . HCl$:		Gefunden:
N	36,24	36,30
Cl	22,97	23,24

Salzsaures Amidobiuret krystallisiert in kleinen Fasern und Tafeln und ist in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich. In Äther und in Alkohol ist es unlöslich. Von der alkalischen Lösung wird ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte und Fehling'sche Lösung in der Wärme reduziert. Bei längerem Kochen mit Wasser wird das Amidobiuret-Chlorhydrat zersetzt, indem sich Chlorammonium abspaltet und Hydrazodikarbonimid gebildet wird.

Acetonverbindung des Amidobiurets.



Da es auf keine Weise gelingt, aus der bei der Reduktion von Nitrobiuret erhaltenen Reduktionsflüssigkeit das Amidobiuret in Form

seiner Acetonverbindung oder als Acetonchlorzinkverbindung abzuscheiden, so muss man, um die erstere zu erhalten, den Umweg über die Benzaldehydverbindung und deren Spaltungsprodukt mit Salzsäure einschlagen. Zu diesem Zwecke löst man das Chlorhydrat in möglichst wenig Wasser auf, macht die Lösung durch Zusatz von essigsaurem Natrium essigsauer und schüttelt sie mit der berechneten Menge Aceton gut durch. Nach kurzer Zeit beginnt Krystallabscheidung von schönen weissen Nadeln. Nach ungefähr halbtägigem Stehen hat sich sämtliche Acetonverbindung ausgeschieden und kann abgesaugt werden. Zur Reinigung wird dieselbe aus wenig Wasser umkrystallisiert.

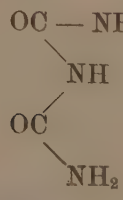
0,1642 g Substanz geben 51,5 ccm Stickstoff bei 12° und 723 mm.

Berechnet für $C_5N_4H_{10}O_2$:	Gefunden:
N 35,44	35,39

Die Acetvonverbindung bildet weisse Nadeln, die bei 189° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist sie schon in der Kälte löslich, leichter beim Erwärmen: ebenso in warmem Alkohol, woraus sie sich in der Kälte wieder abscheidet. Ammoniakalisch-alkalische Silbernitratlösung wird von ihr reduziert. Durch Mineralsäuren wird die Verbindung gespalten.

Spaltung der Acetonverbindung des Amidobiurets.

Salpetersaures Amidobiuret.



Ebenso wie die Benzaldehydverbindung, so lässt sich auch die Acetonverbindung des Amidobiurets mittelst konzentrierter Säuren sehr leicht in Aceton und das betreffende Salz der Base zerlegen. Das letztere scheidet sich zuerst als öliges Produkt ab, welches jedoch sehr bald den festen Aggregatzustand annimmt.

Zur Darstellung des salpetersauren Salzes verfährt man folgendermassen: 5 g Acetonverbindung werden unter guter Eiskühlung mit möglichst wenig konzentrierter reiner Salpetersäure versetzt, wobei

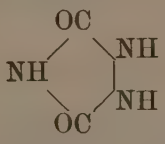
die Verbindung fast momentan unter Zersetzung in Lösung geht. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer breiartigen, weissen Masse. Übergiesst man dieselbe mit Äther und rührt man tüchtig um (alles bei guter Kühlung), so wird das Aceton von dem Äther aufgenommen, während sich das salpetersaure Salz als feinpulveriger, krystallinischer Niederschlag zu Boden setzt. Derselbe wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Zur Reinigung krystallisiert man das salpetersaure Salz aus viel siedendem Alkohol um, woraus es sich in schönen Nadeln absetzt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Sie beträgt 5,5 g.

0,0900 g Substanz gaben 31,1 ccm Stickstoff bei 14° und 725 mm.
0,1894 g Substanz gaben 0,0910 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

Berechnet für $C_2N_4H_6O_2 . HNO_3$:		Gefunden:
C	13,25	13,09
H	3,86	3,95
N	38,67	38,75

In Wasser ist das salpetersaure Amidobiuret sehr leicht löslich. Unlöslich in kaltem Alkohol, sowie in Aether und Ligroin. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 165°. Permanganat wird von dem Körper entfärbt. Ebenso übt derselbe Reduktionswirkung gegenüber alkalisch-ammoniakalischer Silberlösung aus. Übergiesst man das Salz oder irgend ein anderes der oben beschriebenen Derivate des Amidobiurets mit konzentrierter Salpetersäure, so tritt unter heftiger Reaktion eine intensive Rosa-Färbung auf, die jedoch bald wieder verschwindet. Gibt man Äther hinzu, so nimmt dieser die Färbung an. Eine ganz gleiche Farbenreaktion wurde schon von Thiele und Stange[1]) beim Hydrazodikarbonimid wahrgenommen, welches ja leicht aus Amidobiuret sich bildet (vgl. unten).

Hydrazodikarbonimid (Urazol).

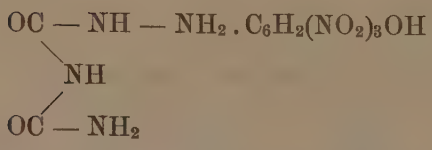


Das salpetersaure Amidobiuret wird längere Zeit im Ölbad auf die konstante Temperatur von 165° erhitzt, wobei es unter Zer-

1) Ann. Chem. 283, 42.

setzung vollständig schmilzt. Es wird hiebei Ammoniumnitrat abgespalten und Hydrazodikarbonimid gebildet. Die nach dem Erkalten bräunlich gefärbte, strahlige Masse wird in heissem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren eingeengt. Aus der sauer reagierenden Flüssigkeit krystallisiert das Hydrazodikarbonimid in schuppenförmigen Tafeln aus. Dasselbe wurde als solches identifiziert mittelst des Schmelzpunktes, der bei 243° liegt, und mittelst verschiedener von Thiele und Stange[1]) beschriebenen Reaktionen. So gab es mit Silbernitrat und Quecksilbernitrat weisse Fällungen, mit Kupferacetat einen grünen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Ebenso waren die Lösungsverhältnisse, sowie die starken Reduktionswirkungen gegen Oxydationsmittel des auf obige Weise erhaltenen Körpers übereinstimmend mit dem von Thiele und Stange aus Hydrazodikarbonamid dargestellten Urazol. Wie aus dem salpetersauren Amidobiuret, so lässt sich das Hydrazodikarbonimid auch aus dem salzsauren Salze auf analoge Weise durch Zersetzen im Ölbad bei 185—190° erhalten.

Pikrinsaures Amidobiuret.



Das pikrinsaure Amidobiuret wird erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Amidobiuret mit Natriumpikrat versetzt. Hiebei fällt es sofort in Form gelber Nädelchen aus, die bei 175° schmelzen. In warmem Wasser lösen sie sich auf und beim Erkalten scheiden sie sich wieder aus.

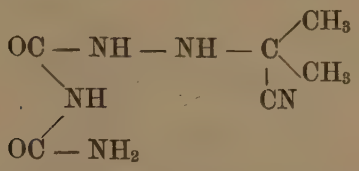
0,1154 g Substanz gaben 30,2 ccm N bei 19° und 714 mm.

Berechnet für $C_2N_4H_6O_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$:	Gefunden:
N 28,24	28,22

1) Ann. Chem. 283, 42.

Addition von Blausäure an die Acetonverbindung des Amidobiurets.

Allophanyl-hydrazo-i-butyronitril.



Um Blausäure an die Acetonverbindung anzulagern, wird letzterer Körper in möglichst wenig Wasser gelöst und unter Umrühren wieder ausgefällt, so dass er als ganz feines Pulver erhalten wird. Dann wird die Substanz mit konzentrierter brennbarer Blausäure übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach eintägigem Stehen ist Alles in Lösung gegangen. Dieselbe wird filtriert und über Schwefelsäure und Natronkalk im Vakuum eingedunstet. Nach kurzer Zeit beginnt das Nitril sich in schönen, farblosen, wasserklaren Blättchen und Säulen abzusetzen. Nach ungefähr zweitägigem Stehen im Vakuum ist die Krystallisation vollendet. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther ist der Körper analysenrein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. 3 g Acetonverbindung gaben 3,4 g Nitril (Theorie: 3,5 g).

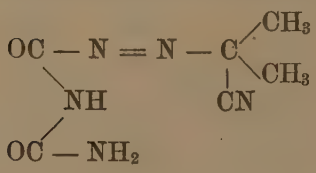
0,1678 g Substanz gaben 56,9 ccm N bei 13° und 724 mm.
0,2153 g Substanz gaben 0,3055 g CO_2 und 0,1164 g H_2O.

Berechnet für $C_6N_5H_{11}O_2$:		Gefunden:
C	38,91	38,69
H	5,94	5,99
N	37,83	38,14

Das Nitril krystallisiert in wasserklaren, prismatischen Tafeln und Säulen und schmilzt bei 146°. In Wasser ist es sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Schwer löslich ist es in Methylalkohol und von Äther werden nur Spuren aufgenommen. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung tritt Geruch nach Blausäure auf, indem unter Abspaltung von Cyanwasserstoff die Acetonverbindung zurückgebildet wird. Gegen ammoniakalische Silbernitrolösung übt das Nitril schon in der Kälte stark reduzierende Wirkung aus.

Oxydation des Nitrils.

Allophanyl-azo-i-butyronitril.



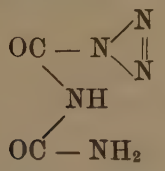
Das Nitril wird in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und zu derselben unter guter Eiskühlung, während sie mittelst geeigneten Rührwerkes fortwährend durchgeschüttelt wird, vorsichtig Permanganatlösung tropfenweise zugegeben, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet und sich Braunstein abzuscheiden beginnt. Unter diesen Bedingungen geht die Reaktion ohne oder mit kaum merklicher Gasentwicklung ziemlich glatt vor sich, während die anfangs farblose Lösung eine gelbe Färbung annimmt. Nachdem das überschüssige Permanganat und der eventuell abgeschiedene Braunstein durch wenige Tropfen Bisulfit vorsichtig zerstört sind, wird die Flüssigkeit mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Äther zu wiederholten Malen ausgeschüttelt, bis die wässerige Schicht absolut farblos geworden ist. Die Hauptmenge des Äthers wird abdestilliert, der Rest verdunstet, wobei sich die Azoverbindung in gelben, tafelförmigen Krystallen abscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Benzol ist der Körper analysenrein. Die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie.

0,0698 g Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 14,5 ° und 722 mm.
0,0707 g Substanz gaben 0,1022 g CO_2 und 0,0329 g H_2O.

Berechnet für $C_6N_5H_9O_2$:		Gefunden:
C	39,34	39,32
H	4,91	5,09
N	38,25	38,31

Die aus heissem Benzol in gelben, anscheinend rhombischen Tafeln krystallisierende Azoverbindung schmilzt bei 127 ° unter Zersetzung. In Wasser ist sie mit neutraler Reaktion sehr leicht löslich. Ebenso ist sie leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. Beim Versetzen der Lösung mit Alkalien tritt schon in der Kälte lebhafte Gasentwickelung auf.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobiuret-Chlorhydrat. Allophansäureazid.



Das salzsaure Amidobiuret wird in wenig Wasser gelöst und diese Lösung unter guter Kühlung tropfenweise mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit versetzt. (Auf ein Molekül Chlorhydrat wird ein Molekül Natriumnitrit verwendet.) Allmählich trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein weisser, fein krystallinischer Niederschlag ab, der durch die ganze Flüssigkeit verteilt ist und sich erst nach längerem Stehen zu Boden setzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Da es nicht gelang, ein Lösungsmittel zu finden, aus dem das Azid durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte, so musste das Rohprodukt analysiert werden. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. 4 g Chlorhydrat gaben 3 g Azid (Theorie 3,3 g).

Analyse I:

0,0775 g Substanz gaben 38,8 ccm Stickstoff bei 18° und 721 mm.
0,1053 g Substanz gaben 0,0649 g CO_2 und 0,0272 g H_2O.

Analyse II (aus frisch bereiteter Substanz):

0,0818 g Substanz gaben 40,5 ccm Stickstoff bei 18° und 724 mm.
0,1118 g Substanz gaben 0,0733 g CO_2 und 0,0317 g H_2O.

Analyse III (dieselbe Substanz wie II):

0,0883 g Substanz gaben 0,0603 g CO_2 und 0,0220 g H_2O.

Berechnet für $C_2N_5H_3O_2$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	18,60	16,81	17,98	18,57
H	2,32	2,84	3,12	2,71
N	54,26	54,66	54,41	—

Das auf obige Weise erhaltene Allophansäureazid ist in Wasser so gut wie unlöslich. Ebenso ist es unlöslich in Äther, Benzol,

Chloroform und Ligroin. Von Alkohol und wässrigem Ammoniak wird es zwar gelöst, aber sehr leicht zersetzt, so dass es daraus nicht umkrystallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt des Azids wurde bei 195° gefunden. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich unter Bildung von Cyanursäure, die am Geruch nachweisbar ist und sich an den kalten Stellen des Reagierglases als Sublimationsprodukt ansetzt. Beim Kochen des Körpers mit Wasser wird Stickwasserstoffsäure entwickelt, die sich durch ihren unangenehm stechenden und betäubenden Geruch bemerkbar macht. Gibt man vor dem Erwärmen Alkali in die Flüssigkeit und säuert hierauf wieder an, so wird der Geruch noch intensiver. Das in Wasser suspendierte Azid reduciert ammoniakalische Silbernitratlösung. Dieses Verhalten dürfte jedoch auf das Vorhandensein von noch unverändertem Amidobiuret-chlorhydrat zurückzuführen sein, welches dem Azid, das als Rohprodukt vorliegt, als Verunreinigung beigemengt ist. Aus der alkoholischen Lösung des Azids wird mittelst salpetersaurem Silber ein weisser Niederschlag gefällt, der ungemein explosiv ist. Er ist löslich in Ammoniak und in Salpetersäure. In analysenreiner Form konnte er nicht erhalten werden, da er, in der Kälte gefällt, so feinpulverig ist, dass er nicht filtriert werden kann, während er beim Stehen oder Erwärmen sich infolge von Ausscheidung von Silber dunkel färbt.

Zersetzung des Azids.

a) durch Wasser:

Kocht man das Allophansäureazid längere Zeit mit Wasser, so wird Stickstoffwasserstoffsäure und Kohlensäure abgespalten und aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Eindunsten Harnstoff in schönen Krystallen ab. Dieselben wurden als Harnstoff identificiert durch Bestimmung des Schmelzpunktes, sowie durch Umwandlung in das Nitrat und Vergleichung desselben mit Harnstoffnitrat (s. b. Mononitrobiuret).

b) durch Alkohol:

Kocht man das Azid längere Zeit mit Alkohol, so wird ebenfalls Stickwasserstoffsäure abgespalten, und aus der alkoholischen Lösung setzen sich nach dem Einengen beim Erkalten kleine, glänzende Nädelchen ab. Dieselben schmelzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 191°. Die Analyse ergab, dass Allophansäureester gebildet war, womit auch der Schmelzpunkt übereinstimmt.

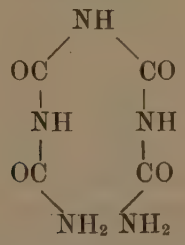
0,1116 g Substanz gaben 22,1 ccm Stickstoff bei 19° und 715 mm.

Berechnet für $H_2N-CO-NH-CO.O.C_2H_5$:	Gefunden:
N 21,21	21,38.

Sowohl die Spaltung des Azids durch Wasser als auch diejenige durch Alkohol verläuft nahezu quantitativ.

c) durch Ammoniak:

Tetruret.



Die Spaltung des Allophansäureazids durch Ammoniak geht schon in der Kälte vor sich. Das Azid wird mit wässrigem Ammoniak übergossen, wobei es sich alsbald vollständig löst, eventuell unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, schöne, farblose, kleine, rhombische Prismen ab. Durch Abkühlen der Flüssigkeit in Eis oder in einer Kältemischung vermehren sich die Krystalle. Dieselben erwiesen sich als das Imid des Biurets oder Tetruret. Nach einmaliger Umkrystallisation aus Wasser ist der Körper analysenrein. Durch Einengen der Mutterlauge, die ausser dem Tetruret noch Stickstoffammonium enthält, wie leicht durch Ansäuern mit Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, wobei sich sofort der charakteristische Geruch der Stickwasserstoffsäure wahrnehmen lässt, kann die Ausbeute noch vermehrt werden.

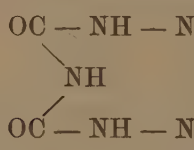
0,1027 g Substanz gaben 33,5 ccm Stickstoff bei 7,5° und 716 mm.
0,1928 g Substanz gaben 0,1782 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.

Berechnet für $C_4N_5H_7O_4$:	Gefunden:
C 25,39	25,20
H 3,70	3,78
N 37,03	37,17

Das Tetruret bildet farblose rhombische Prismen, die bei 186° schmelzen. Vom Biuret unterscheidet es sich ausser durch Krystall-

form und Schmelzpunkt durch die viel grössere Löslichkeit in Wasser, in welchem es sich sehr leicht auflöst. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Ähnlich dem Biuret gibt auch das Tetruret mit Alkali und Kupfersulfat eine schöne Farbenreaktion, die jedoch viel intensiver ist als diejenige des Biurets und auch in der Farbennüance von ihr verschieden ist. Sie ist tiefviolett mit einem Stich ins Bläuliche, während die Kupferreaktion des Biurets mehr rötlich erscheint.

Dinitrobiuret.



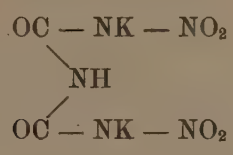
Um im Biuret auch den zweiten Harnstoffrest zu nitriren, verfährt man auf folgende Weise, indem man von dem Mononitroprodukt ausgeht: Die doppelte der für das anzuwendende Mononitrobiuret berechneten Menge reiner, vollständig wasserfreien Salpetersäure wird in einer Kältemischung gut gekühlt. Unter fortwährendem Umrühren trägt man nun das fein gepulverte Mononitrobiuret in kleinen Portionen in die Flüssigkeit ein. Unter diesen Bedingungen löst sich dasselbe in der Säure ohne merkliche Reaktion auf und ohne dass ein Entweichen von salpetriger Säure wahrgenommen wird. Nachdem die eingetragene Säure vollständig gelöst ist und keine Reaktion mehr zu bemerken ist, filtriert man die Flüssigkeit durch Glaswolle und dunstet sie hierauf im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk oder besser Aetzkali ab. Hiebei ist es ratsam, die Lösung vor Licht zu schützen, da sich sonst die starke Säure leicht zersetzt und mit ihr das darin gelöste Dinitrobiuret. Ein starker Überschuss von Säure hat zwar auf den Verlauf der Nitrierung bei guter Kühlung keinen schädlichen Einfluss, ist aber deshalb zu vermeiden, um das Abdunsten der Säure, das ohnehin ziemlich langsam vor sich geht, nicht unnötiger Weise in die Länge zu ziehen und so eine Zersetzung zu ermöglichen. Nach dem Verjagen der Säure bleibt das Dinitrobiuret als eine weisse, aus lauter kleinen, prismatischen Nadeln bestehende, harte Kruste zurück, in der noch viel Salpetersäure zurückgehalten ist. Es wird zunächst auf Thon getrocknet und dann aus sehr wenig Methylalkohol umkrystallisiert, worauf der Körper analisiert werden kann. Die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie. Aus 30 g Mononitrobiuret wurden 31 g Dinitroprodukt gewonnen.

0,1017 g Substanz gaben 34,4 ccm Stickstoff bei 20° und 717 mm.
0,0890 g Substanz gaben 0,0403 g CO_2 und 0,0140 g H_2O.

Berechnet für $C_2N_5H_3O_6$:		Gefunden:
C	12,43	12,24
H	1,55	1,67
N	36,26	36,45

Das Dinitrobiuret krystallisiert in schönen, weissen, prismatischen Nadeln, die bei 124° verpuffen. In Wasser ist es sehr leicht löslich mit stark saurer Reaktion. Ferner ist es leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und auch in Äther; ebenso in Alkalien und Säuren. Unlöslich ist es in Chloroform, Ligroin und Benzol. Beim Kochen mit Wasser wird es vollständig in Stickoxydul, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt, ohne irgend welchen Rückstand zu hinterlassen. Mit koncentrierter Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung gibt das Dinitrobiuret die Nitraminreaktion analog dem Mononitrobiuret und den übrigen Nitraminen.

Dinitrobiuretkalium.



Wie das Mononitrobiuret, so ist auch das Dinitrobiuret eine starke Säure, die sich mit Basen zu Salzen vereinigt. Um das Kaliumsalz zu erhalten, löst man die Säure in Methylalkohol, filtriert die Lösung und gibt methylalkoholisches Kali hinzu. Sofort fällt das Kaliumsalz in Form einer voluminösen, weissen Gallerte aus, die beim Umrühren feinpulvrig wird. Der Niederschlag wird filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, doch kann man es mit einiger Vorsicht aus lauwarmem Wasser umkrystallisieren. Man erhält es dann in schönen, farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln. In Alkohol und Äther ist es unlöslich. Beim Erhitzen verpufft das Salz. Die wässrige Lösung reagiert neutral.

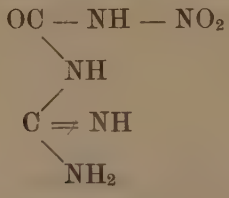
0,0980 g Substanz gaben 23,9 ccm Stickstoff bei 21° und 716 mm.
0,1620 g Substanz gaben 0,1046 g K_2SO_4.

Berechnet für: $C_2N_5HK_2O_6$:	Gefunden:
N 26,02	26,11
K 28,99	28,95

Wie beim Mononitrobiuret, so wird auch beim Dinitrobiuret durch salpetersaures Quecksilberoxyd aus der wässrigen Lösung ein weisses Quecksilbersalz gefällt.

Ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_2N_5HAg_2O_6$ in analysenreinem Zustande darzustellen, gelang nicht. Es wurde trotz wiederholter Versuche stets nur eine farblose, wasserklare Gallerte erhalten, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Nitrierung von Dicyandiamid. Nitrodicyandiamidin.



In ein Gemisch von 40 ccm reiner Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) und 100 ccm koncentrierter Schwefelsäure, welches sich in einer Kältemischung befindet, werden 25 g Dicyandiamid in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit eingetragen. Hiebei löst sich der feste Körper bei sehr ruhiger Reaktion auf und ohne dass ein Entweichen von salpetriger Säure wahrgenommen werden kann. Nachdem alles Dicyandiamid eingetragen ist, lässt man die Flüssigkeit einige Zeit stehen und giesst sie dann auf klein gestossenes Eis, wobei wiederum, wie bei der Darstellung des Mononitrobiurets dafür Sorge getragen werden muss, dass keine allzu starke Erwärmung eintritt. Das Nitroprodukt fällt sofort als weisses Pulver aus, und zwar liegt, wie die Analysen ergeben, nicht Nitrodicyandiamid vor, sondern Nitrodicyandiamidin, da das Dicyandiamid durch Anlagerung von Salpetersäure in Nitrodicyandiamidin übergegangen war. Der Niederschlag wird scharf abgesaugt und auf Thon getrocknet. Um das Nitroprodukt in analysenreinem Zustand zu erhalten, löst man es in der Kälte in verdünnter Kalilauge und fällt es daraus durch Neutralisation mit Kohlensäure wieder aus. Aus der Mutterlauge können noch geringe Mengen in Form des Quecksilbersalzes mittelst

salpetersaurem Quecksilberoxyd gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 95 % der Theorie.

0,1301 g Substanz gaben 54,7 ccm Stickstoff bei 10° und 725 mm.
0,2288 g Substanz gaben 0,1344 g CO_2 und 0,0723 g H_2O.

Berechnet für $C_2N_5H_5O_3$:		Gefunden:
C	16,32	15,99
H	3,40	3,49
N	47,61	48,002

Nitrodicyandiamidin ist ein fein krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich und in Alkohol und Äther vollständig unlöslich ist. Die Reaktion ist neutral. In Alkalien und Ammoniak ist es löslich und kann daraus durch Säuren wieder gefällt werden; in grossem Überschuss der Säure ist es jedoch löslich. Beim Kochen der alkalischen Lösung wird Stickoxydul abgespalten. Analog dem Nitroharnstoff, dem Nitrobiuret und anderen Nitraminen gibt auch das Nitrodicyandiamidin mit koncentrierter Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung die charakteristische Farbenreaktion. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft der Körper.

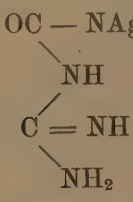
Kocht man das Nitrodicyandiamidin längere Zeit mit Wasser, so erhält man eine alkalisch reagierende Lösung. Beim Abdampfen zur Trockne bleibt eine Krystallkruste zurück. Durch Aufnahme derselben in wenig Wasser und Zugabe von Alkohol erfolgt Abscheidung von schönen, tetragonal erscheinenden Krystallen, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben erweisen sich als Guanidinkarbonat. Zur Identifizierung wurde das Karbonat in das Nitrat und in das Pikrat, das durch seine Krystallform charakteristisch ist, umgewandelt. Auch die Analyse bestätigte das Vorhandensein von Guanidinkarbonat.

0,1280 g Substanz gaben 55 ccm Stickstoff bei 13° und 701 mm.
0,1496 g Substanz gaben 0,0909 g H_2O und 0,1095 g CO_2.

Berechnet für $(CH_5N_3)_2 . HCO_3$:		Gefunden:
C	20,00	19,91
H	6,66	6,75
N	46,66	46,77

Von Salzen des Nitrodicyandiamidins wurde das Silbersalz dargestellt und analisiert.

Nitrodicyandiamidinsilber.



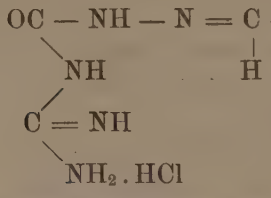
Um das Nitrodicyandiamidinsilber in analysenreiner Form zu erhalten, löst man das Nitrodicyandiamidin in der berechneten Menge Kalilauge und gibt zu der filtrierten Lösung nicht die ganze der Theorie entsprechenden Menge Silbernitratlösung, sondern nur ungefähr drei Viertel derselben, um so das Ausfallen von Silberhydroxyd zu verhindern. Das Silbersalz fällt hiebei als ein klumpiger, amorph erscheinender Niederschlag aus, der jedoch beim Umrühren feinpulvrig wird. Derselbe wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Beim Erhitzen verpufft der Körper. Deshalb wurde derselbe bei der Analyse nicht direkt verglüht, sondern nach einer von Volhard[1]) bei explosiven Körpern angewandten Methode zuerst wiederholt mit Schwefelammonium abgedampft und dann erst geglüht, zuletzt im Wasserstoffstrome.

0,2215 g Substanz gaben 0,0944 g Ag.

Berechnet für $C_2N_5H_4AgO_3$:	Gefunden:
Ag 42,51	42,61

Reduktion von Nitrodicyandiamidin.

Benzalamidodicyandiamin-Chlorhydrat.



Um aus dem Nitrodicyandiamidin das Amidoprodukt darzustellen, verfährt man ähnlich wie bei der Reduktion des Nitrobiurets zu Amidobiuret. Die Nitroverbindung wird zunächst fein gepulvert und

1) Ann. Chem. 270, 19.

mit nicht allzu sehr verdünnter Salzsäure überschichtet; durch starkes Umrühren wird dafür gesorgt, dass der feste Körper in der Säure in ganz fein verteiltem Zustande suspendiert ist und nicht zu Klumpen zusammenballt. Dieses Gemenge wird hierauf in ganz kleinen Portionen in einen Brei von Zinkstaub und klein gestossenem Eis, der von aussen durch eine Kältemischung stark gekühlt ist, unter beständigem Umrühren eingetragen. Von Zeit zu Zeit wirft man etwas Eis in das Reduktionsgemisch, um eine Erhöhung der Temperatur hinantzuhalten. War der Nitrokörper nicht fein suspendiert, sondern hatten sich kleinere oder grössere Klumpen gebildet, so werden letztere trotz eines starken Säureüberschusses nicht angegriffen, sondern vermengen sich mit dem Zinkbrei, ohne an der Reaktion teilzunehmen. Nachdem sämmtliches Nitrodicyandiamidin eingetragen ist, lässt man das Gemenge noch einige Zeit stehen, filtriert hierauf vom Zinkstaub und wäscht diesen mit Wasser aus. Das Filtrat, welches das Amidoprodukt enthält, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehling'sche Lösung. Um die Benzaldehydverbindung zu isolieren, säuert man die durch abgeschiedenes Zinkhydroxyd stark getrübte Flüssigkeit mit Salzsäure ziemlich stark an und schüttelt hierauf wiederholt mit Bittermandelöl aus. Hiebei scheidet sich das salzsaure Benzalamidodicyandiamidin in Form eines voluminösen, weissen flockigen Niederschlages aus, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wird. Wie zu erwarten ist, gibt der Körper Chlorreaktion. Da trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Alkohol der so erhaltene Körper wohl auf konstanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte (184°), die Analysen aber keine brauchbaren Resultate ergaben, wurde der Körper mit Salzsäure gespalten und aus dem Spaltungsprodukt das salzsaure Benzalamidodicyandiamidin wieder regeneriert, indem das durch die Spaltung erhaltene salzsaure Salz in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd ausgeschüttelt wurde. Die Flüssigkeit erstarrte hiebei zu einer weissen, breiartigen Masse, die sich aus Sprit leicht umkrystallisieren liess.

0,2324 g Substanz gaben 62 ccm Stickstoff bei 18° und 725 mm.
0,2190 g Substanz gaben 0,1305 g AgCl.

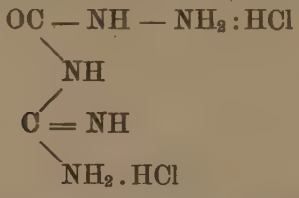
Berechnet für $C_9N_5H_{11}O.HCl$:		Gefunden:
Cl	14,69	14,70
N	28,95	28,95

Das Benzalamidodicyandiamid-Chlorhydrat krystallisiert in schönen, weissen, langen Prismen, die bei 226° schmelzen. In kaltem Wasser

ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Beim Kochen wird sie zersetzt. Ferner ist sie unlöslich in Alkohol in der Kälte und in Äther. Aus heissem Alkohol ist sie umkrystallisierbar. Die Ausbeute des durch Reduktion erhaltenen Rohproduktes beträgt je nach der Sorgfalt beim Arbeiten 40—46 % der Theorie.

Spaltung des salzsauren Benzalamidodicyandiamidins.

Amidodicyandiamidin-bi-chlorhydrat.



Die Zersetzung der Benzaldehydverbindung mittelst starker Salzsäure geschieht analog der Spaltung des Benzalamidobiurets, indem dieselbe mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung vorsichtig erwärmt wird. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol wird das abgeschiedene Bittermandelöl fortgeschafft und in der vom Benzol getrennten salzsauren Schicht der Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten, manchmal auch schon in der Wärme die salzsaure Amidoverbindung in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers aus. Dasselbe wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist der Körper analysenrein. Die Spaltung verläuft nahezu quantitativ. Der in der Mutterlauge zurückgehaltene Rest kann durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade gewonnen werden, oder besser durch Überschichten der Flüssigkeit mit Alkohol und Äther und Sättigen mit gasförmiger Salzsäure.

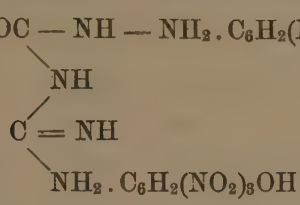
0,0811 g Substanz gaben 26,9 ccm Stickstoff bei 11 ° und 710 mm.
0,2288 g Substanz gaben 0,3452 g AgCl.

Berechnet für $C_2N_5H_7O.2HCl$:		Gefunden:
N	36,88	36,91
Cl	37,36	37,41

Das Chlorhydrat bildet schöne, weisse Nadeln, die bei 191 ° schmelzen. In Wasser ist das Salz ungemein leicht löslich. Unlöslich ist es in Äther und Alkohol, ebenso in Methylalkohol. In

heissem verdünnten Alkohol ist es löslich, in der Kälte scheidet es sich jedoch wieder aus. Auf ammoniakalisch-alkalische Silbernitratlösung, sowie auf Fehling'sche Lösung übt es eine stark reduzierende Wirkung aus.

Pikrinsaures Amidodicyandiamidin.

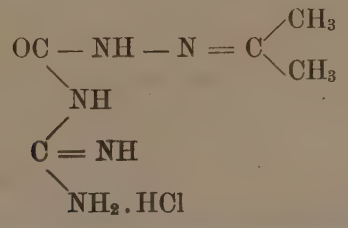


Zur Darstellung des pikrinsauren Salzes löst man das Chlorhydrat in wenig Wasser auf und gibt eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure hinzu. Hiebei fällt das pikrinsaure Salz als ein gelbes krystallinisches Pulver aus, das sich aus heissem Wasser umkrystallisieren lässt. Der Körper beginnt bereits bei 198° sich zu bräunen, ist aber erst bei 236° vollständig geschmolzen.

0,1543 g Substanz gaben 37,9 ccm Stickstoff bei 20° und 719 mm.

Berechnet für $C_2N_5H_7O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N 26,76	26,54

Salzsaure Acetonverbindung des Amidodicyandiamidins.



Um diese Verbindung darzustellen, löst man das salzsaure Amidodicyandiamidin in möglichst wenig Wasser auf und gibt soviel feste Soda in die Lösung, als die Hälfte der in dem Chlorhydrat vorhandenen Salzsäure zu neutralisieren vermag. (Auf zwei Moleküle Chlorhydrat wird ein Molekül Natriumkarbonat verwendet.) Schüttelt man nun die Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuss von Aceton und kühlt sie hierauf in einer Kältemischung stark ab, so scheidet sich

die salzsaure Acetonverbindung, die nur mehr ein Molekül Salzsäure enthält, in kleinen, zu strahlenförmigen Büscheln vereinigten Fasern aus. Die Krystalle werden alsbald abgesaugt und auf Thon getrocknet. Die Mutterlauge wird wiederholt in der Kältemischung gekühlt, bis keine Krystallabscheidung mehr erfolgt. Zur Reinigung kann die Verbindung in sehr wenig warmem, absoluten Alkohol gelöst und durch Äther wieder ausgefällt werden oder besser aus ganz geringen Mengen heissen absoluten Alkohols umkrystallisiert werden.

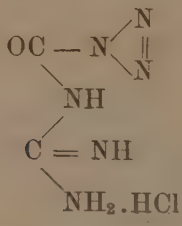
0,1104 g Substanz gaben 35,6 ccm Stickstoff bei 10° und 716 mm.
0,1143 g Substanz gaben 0,0792 g AgCl.

Berechnet für $C_5N_5H_{11}O.HCl$:		Gefunden:
N	36,17	36,35
Cl	17,31	17,05

Die salzsaure Acetonverbindung des Amidodicyandiamidins krystallisiert in kleinen, weissen Blättchen und Nadeln, die bei 206° schmelzen. In Wasser ist der Körper ungemein leicht löslich, ebenso in Alkohol und in Methylalkohol. In Äther und Chloroform ist er unlöslich.

Einwirkung von Salpetrigsäure-anhydrid auf salzsaures Amidodicyandiamidin.

Salzsaures Guanidinkarbonsäure-azid.



Bei dem Versuch, das Amidodicyandiamidinchlorhydrat analog dem salzsauren Amidobiuret mit der berechneten Menge Natriumnitrit zu behandeln, um auf diese Weise das Azid der Guanidinkarbonsäure zu erhalten, schien zwar die Reaktion in der gewünschten Weise vor sich zu gehen, da keine salpetrige Säure entwich, aber es gelang auf keine Weise, das Reaktionsprodukt zu isolieren, da das salzsaure Azid sich einerseits infolge seiner ungemein leichten Löslichkeit nicht in festem Zustand ausschied, andrerseits als salzsaures Salz durch Äther nicht extrahiert werden konnte. Auch die Fortschaffung der Salzsäure

durch Neutralisation mit Natriumkarbonat führte nicht zum Ziele. Es wurde deshalb das Chlorhydrat mit einer Lösung von möglichst wasserfreiem Salpetrigsäureanhydrid in Chloroform behandelt. Das salzsaure Amidodicyandiamidin wird in sehr wenig Wasser gelöst und zu dieser Flüssigkeit bei guter Kühlung durch eine Kältemischung und unter beständigem Umrühren die das Salpetrigsäureanhydrid enthaltende Chloroformlösung tropfenweise zugefügt. Hiebei fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der manchmal durch Verunreinigungen gelblich gefärbt ist. Derselbe wird abfiltriert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Da das salzsaure Azid infolge seiner leichten Zersetzlichkeit schon bei geringer Erwärmung nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte, so musste das Rohprodukt analysiert werden. Um möglichst reines Azid zu erhalten, ist es deshalb notwendig, analysenreines Chlorhydrat zur Verarbeitung anzuwenden. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Analyse I.

0,1075 g Substanz gaben 0,0931 g AgCl.

0,1245 g Substanz gaben 55 ccm Stickstoff bei 8° und 717 mm.

Analyse II (frisch bereitete Substanz)

0,0945 g Substanz gaben 42,2 ccm Stickstoff bei 10° und 725 mm.

Berechnet für $C_2N_6H_4O.HCl$:		Gefunden:	
		I	II
Cl	21,58	21,30	—
N	51,06	50,35	50,98

Das salzsaure Guanidinkarbonsäureazid ist ein feinkrystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 157° liegt. Am Platinblech erhitzt, verpufft die Substanz. In Wasser ist der Körper sehr leicht löslich. Unlöslich ist er in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin. Beim Kochen mit Wasser wird das Azid vollständig zersetzt, indem die betäubend riechende Stickwasserstoffsäure und Kohlensäure abgespalten wird. Als Spaltungsprodukt bleibt in der Flüssigkeit salzsaures Guanidin zurück, welches als solches durch Umwandlung in das Nitrat identifiziert wurde.

Das Guanidinkarbonsäureazid analog dem Allophansäureazid durch Alkohol zu zerlegen, und so den Guanidinkarbonsäureäthylester zu erhalten, gelang nicht. Es resultierte vielmehr ein schöner, weisser,

in prismatischen Nadeln krystallisierender Körper, dem auf Grund der Analyse die empirische Formel $C_4N_4H_{10}O_5$ zugeschrieben werden muss.

Analyse I.

0,2090 g Substanz gaben 54,2 ccm Stickstoff bei 12° und 720 mm.
0,1849 g Substanz gaben 0,1682 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.

Analyse II.

0,2159 g Substanz gaben 55,7 ccm Stickstoff bei 12° und 724 mm.
0,2618 g Substanz gaben 0,2362 g CO_2 und 0,1242 g H_2O.

Berechnet für $C_4N_4H_{10}O_5$:		Gefunden:	
		I	II
C	24,74	24,77	24,59
H	5,15	5,19	5,27
N	28,86	29,14	29,10

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 187°. Er gibt weder Chlorreaktion, noch tritt beim Kochen mit Wasser der Geruch nach Stickwasserstoffsäure auf. In Wasser ist er mit schwach saurer Reaktion leicht löslich. Von absolutem Alkohol wird er in der Wärme leicht gelöst, und beim Erkalten scheidet er sich in schönen Prismen wieder aus.

Die Zersetzung des Azids geschieht, indem man dasselbe mit ausolutem Alkohol übergiesst und $1^1/_2$—2 Tage am Rückflusskühler kocht. Die abgespaltene Stickwasserstoffsäure entweicht hiebei selbst beim Durchleiten von Kohlensäure nicht, sondern bleibt in der Lösung zurück. Beim Erkalten der letzteren krystallisiert der oben beschriebene Körper von der Zusammensetzung $C_4N_4H_{10}O_5$ aus.